

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

АЛЕКСАНДАР А. ЈОВАНОВИЋ

**ФОТОКАТАЛИТИЧКА ДЕГРАДАЦИЈА
ФУНГИЦИДА УПОТРЕБОМ
КОМПОЗИТНИХ КАТАЛИЗАТОРА НА
БАЗИ ТИТАН(IV)-ОКСИДА УЗ
МОНИТОРИНГ ЕКОТОКСИКОЛОГИЈЕ
ПРОДУКАТА ДЕГРАДАЦИЈЕ**

докторска дисертација

Београд, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

ALEKSANDAR A. JOVANOVIĆ

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF
FUNGICIDE USING COMPOSITE
CATALYSTS BASED ON TITANIUM(IV)
OXIDE WITH ECOTOXICOLOGY
MONITORING OF DEGRADATION
PRODUCTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

МЕНТОР:

Др Владимир Павићевић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Др Драган Повреновић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Татјана Ђуркић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Мирослав Сокић, научни саветник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина

Др Марија Стевановић, научни сарадник
Институт за пестициде и заштиту животне средине

Датум одбране: _____

Захвалница

Ово дело настало је захваљујући заједничком труду и раду професора, научника и истраживача са неколико институција: Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду, Институт за пестициде и заштиту животне средине, Институт за нуклеарне науке „Винча”, Универзитета у Београду.

Велику захвалност дугујем ментору проф. др Владимиру Павићевићу. Захвалан сам на свим саветима, сугестијама и критикама приликом израде и писања ове дисертације. Још више му хвала на досадашњем педагошком ангажовању током свих нивоа студија. Остајемо црне овце друштва!

Велику захвалност дугујем др Марији Стевановић, научној сарадници са Института за пестициде и заштиту животне средине. Она је осмислила, испитала и руководила свим екотоксиколошким испитивањима водених раствора фунгицида. Посебно се захваљујем што ми је помагала током израде, писања и тумачења резултата ове докторске дисертације. Хвала Маро на неизмерној подршци током целокупних докторских студија!

Пуно хвала проф. др Драгану Повреновићу на саветима и усмерењима током студија, као и на предлозима и усмерењима током студија. Хвала на могућности да као студент упловим у свет иновација!

Проф. др Татјани Буркић се захваљујем на учешћу у комисији, на конструктивним критикама приликом читања и исправљања тезе.

На крају, ништа мање, велико хвала др Мирославу Сокићу, директору, на свему лепом у претходне две године, колико радим на нашем институту. Наравно, велика захвалност на свим сугестијама, коментарима и исправкама током читања и писања дисертације. Радујем се будућим изазовима и сарадњи!

Хвала проф. др Александру Маринковићу на досадашњој сарадњи на докторској дисертацији. Његовим идејама и руковођењем постигнуто је много у претходном периоду.

Др Младену Бугарчићу хвала на неизмерној помоћи током израде ове дисертације. Хвала тзаре!

Пуно хвала др Тањи Баруџији из ИНН „Винча” на снимљеним дифрактограмима и помоћи при тумачењу и дефинисању морфологије материјала. Доценту др Илији Цвијетићу са Хемијског факултета Универзитета у Београду на одрађеним квантно-хемијским прорачунима адсорптивних и фотокатализованих реакција. Др Анђелки Томашевић на прорачунима квантних приноса фотокаталитичких реакција. Др Славици Лазаревић и Милицы Стефановић на СЕМ, БЕТ и ДРС анализама. Желим да се захвалим др Николи Вуковићу са Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, на детаљним СЕМ-ЕДС анализама. Проф др Антонију Оњици и Јелени Стојаковић на помоћи при праћењу аналитике деградационих поступака.

Велика захвалност свим професорима, истраживачима и пријатељима са Катедре за Инжењерство заштите животне средине и Катедре за органску хемију Технолошко-металуришког факултета, као и матичног Института. Оне које сам случајно заборавио, не замерите.

На послетку, хвала мојим родитељима и брату на трпљењу и подршци током мојих студија. Овај успех је заједнички!

ФОТОКАТАЛИТИЧКА ДЕГРАДАЦИЈА ФУНГИЦИДА УПОТРЕБОМ КОМПОЗИТНИХ КАТАЛИЗАТОРА НА БАЗИ ТИТАН(IV)-ОКСИДА УЗ МОНИТОРИНГ ЕКОТОКСИКОЛОГИЈЕ ПРОДУКАТА ДЕГРАДАЦИЈЕ

Сажетак:

Главна тема ове докторске дисертације била је ефикасна фотокатализована разградња фунгицида помоћу новосинтетисаних катализатора на бази титан(IV)-оксида под дејством симулираног сунчевог зрачења. Површина почетног материјала модификована је оксидима сребра (Ag-P25) и церијума (Ce-P25), ванадатима железа ($\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$) и ванадијум супституисаним оксихидроксидима гетита ($\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OОН}/\text{r-TiO}_2$). Припремљени материјали су подвргнути исцрпним структурно-морфолошким испитивањима.

Фотокатализатори су потом примењени у процесима фотокаталитичке деградације тиофанат- метила (Тф-Ме) уз праћење деградационих путева и еколошког притиска овог процеса. Током оптимизације процеса разградње, испитани су различити утицаји процесних параметара. Ефикасност процеса уклањања пестицида одређена је праћењем кинетике путем ултраљубичасте/видљиве спектроскопије и течне хроматографије. Употребом 0,07 g/l $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OОН}/\text{r-TiO}_2$ при концентрацији пестицида од 5 mg/l потпуно разлагање Тф-Ме је детектовано након 150 и 180 min, редно.

Процесу фотокатализе је у одређеним експерименталним поставкама претходила предконцентрација коришћењем шаржног или континуалног адсорптивног процеса. При томе, употребљене су модификоване мембране на бази отпадне целулозе. Варирани су различити процесни параметри ради оптимизације читавог система. Фотокатализатори Ag-P25 и Ce-P25 показали су веома високу ефикасност. Наиме, најбољи резултати добијени су при следећим оперативним условима: раствор Тф-Ме концентрације 5 mg/l у систему са 0,07 g/l изабраног катализатора, при pH = 5,5. Тотална деградација је регистрована након 120 min. Продукти деградације су праћени и одређивани током целог процеса.

Добијени раствори су касније подвргнути екотоксиколошком испитивању резидуалне токсичности. Екотоксиколошки тестови додатно су објаснили утицај раствора пестицида на коришћени модел организам.

Кључне речи: фотокатализа, тиофанат-метил, титан(IV)-оксид, екотоксикологија, продукти деградације, отпадне воде, пестициди

Научна област: Инжењерство заштите животне средине

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF FUNGICIDE USING COMPOSITE CATALYSTS BASED ON TITANIUM(IV) OXIDE WITH ECOTOXICOLOGY MONITORING OF DEGRADATION PRODUCTS

Abstract:

The main topic of this doctoral dissertation was the efficient photocatalyzed degradation of fungicides using newly synthesized catalysts based on titanium(IV)-oxide under the influence of simulated solar radiation. The surface of the initial material was modified with silver oxides (Ag-P25) and cerium oxide (Ce-P25), iron vanadates ($\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$) and vanadium-substituted goethite oxyhydroxides ($\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$). The prepared materials were subjected to exhaustive structural and morphological tests.

The photocatalysts were then applied in the processes of photocatalytic degradation of thiophanate-methyl while monitoring the degradation pathways and environmental pressure of this process. During the optimization of the degradation process, various influences of the process parameters were examined. The efficiency of the pesticide removal process was determined by monitoring the kinetics through UV/Vis spectroscopy and liquid chromatography. Using 0.07 g/l $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ and $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$ at a pesticide concentration of 5 mg/l, complete degradation was observed after 150 and 180 min, respectively.

In some experimental settings, the photocatalysis process was preceded by preconcentration using a batch or continuous adsorptive process. For this purpose, modified membranes based on waste cellulose were used. Various process parameters were varied in order to optimize the entire system. Photocatalysts Ag-P25 and Ce-P25 showed very high efficiency. Namely, the best results were obtained under the following operating conditions: a thiophanate-methyl solution with a concentration of 5 mg/l in a system with 0.07 g/l of the selected catalyst, at pH = 5.5. Total degradation was observed after 120 min. Degradation products were monitored and determined throughout the process.

The obtained solutions were later subjected to ecotoxicological assessment of residual toxicity. Ecotoxicological tests additionally explained the impact of pesticide solutions on the used model organisms.

Keywords: photocatalysis, thiophanate-methyl, titanium dioxide, ecotoxicology, degradation products, wastewater, pesticides

Scientific field: Environmental Engineering

Садржај

1. Увод	1
2. Теоријске основе	3
2.1. Загађење вода	3
2.1.1. Фунгициди	6
2.2. Фотокаталитичка разградња пестицида	8
2.3. TiO_2 – својства и примена	11
2.3.1. Декорисање површине оксидима метала	13
2.3.2. Композити на бази титан(IV)-оксида	15
2.4. Предконцентрација полутаната	16
2.4.1. Целулозни материјали са адсорптивним својствима	17
2.5. Екотоксикологија продуката разградње	20
3. Експериментални део рада	22
3.1. Коришћене хемикалије	22
3.2. Коришћени уређаји	22
3.3. Синтезе мембрана	23
3.4. Синтезе декорисаних фотокатализатора	24
3.4.1. Добијање Ag-P25	24
3.4.2. Добијање Ce-P25	24
3.5. Синтезе композитних фотокатализатора	25
3.5.1. Синтеза $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$	25
3.5.2. Синтеза $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OОН}/\text{r-TiO}_2$	25
3.6. Структурна карактеризација добијених материјала	26
3.7. Адсорпција (предконцентрисање) загађујуће материје из раствора	27
3.7.1. Тестови адсорпције	27
3.7.2. Изотерме	28
3.7.3. Кинетика адсорпције	29
3.7.4. Термодинамика адсорпције	30
3.7.5. Адсорпција у колони	30
3.7.6. Десорпција полутанта	31
3.7.7. Биодеградабилност мембрана	32
3.7.8. Квантно хемијски прорачуни	32

3.8.	Тестови озрачивања раствора пестицида.....	33
3.8.1.	Фотолиза и фотокатализа	33
3.8.2.	Кинетика фотокатализе	34
3.8.3.	Мерење квантног приноса.....	35
3.8.4.	Стабилност катализатора.....	35
3.9.	Аналитичка мерења	35
3.10.	Праћење еколошког притиска	36
3.11.	Екотоксикологија	36
3.11.1.	Методологија тестова и коришћени организми	36
3.11.2.	Процена токсичности	36
3.11.3.	Статистичка обрада података.....	37
4.	Резултати.....	38
4.1.	Резултати експерименталних испитивања композитних фотокатализатора на бази рутилног TiO ₂ (r-TiO ₂).....	38
4.1.1.	Структурна испитивања катализатора	38
4.1.2.	Фотокаталитичка испитивања.....	43
4.2.	Резултати експерименталних испитивања композитних фотокатализатора на бази P25 TiO ₂	50
4.2.1.	Структурна карактеризација фотокатализатора на бази P25.....	50
4.2.2.	Адсорпција (предконцентрација) фунгицида.....	58
4.2.3.	Тестови фотокаталитичке разградње фунгицида.....	73
4.2.4.	Аналитика процеса деградације и DFT прорачуни.....	86
4.2.5.	Екотоксикологија продуката деградације.....	92
5.	Закључак.....	100
	Литература	102

1. Увод

Загађење животне средине је свеprisутно – услед антропогеног деловања сваке године расте. Не постоји нити једна сфера екосистема која не трпи негативне последице људске делатности. Развој и производња нових класа органских молекула изискују испитивање њиховог утицаја на живи свет. Даље побољшање њихових физикохемијских карактеристика (хемијска постојаност, смањена растворљивост у различитим растварачима, итд.), може представљати нерешив проблем нарушавања биолошке равнотеже у посматраним системима [1]. Стога је неопходно предузети активности које ће се реално ухватити у коштац са надолazeћим изазовима, међу којима се издвајају проблеми недостатка воде за пиће и недовољан број постројења за пречишћавање отпадних вода (ПШОВ).

Развијање и примена различитих технологија представља дуготрајан али и неопходан поступак како би се горе наведени проблеми решили на задовољавајући начин.

Тренутно коришћени процеси у оквиру третмана отпадних вода показују недовољну ефикасност према широкој категорији полутаната органског порекла и као такви немају перспективу у поступку пречишћавања. Проблеми неселективности, као и смањеног афинитета примењеног процеса према загађујућим материјама, представљају велики изазов. Посебну пажњу заузимају пестициди. Пестициди обухватају групу, углавном, органских молекула који својим дејством треба да заштите биљке од болести и штеточина. Међу пестицидима, значајну групу представљају фунгициди, који треба да спрече раст и развој гљива на биљним културама.

Услед повећане употребе средстава за заштиту биља широм света, постоји бојазан да ће се, услед спирања и испирања пестицида са пољопривредних површина и отпаних вода из производних погона, концентрације у водама значајно повећати. На тај начин би трајно била нарушена еколошка равнотежа. Различитим истраживањима је доказано да оваква средства могу имати веома негативан утицај на организме, као и на читаве заједнице и екосистеме [2–4].

Уклањање пестицида могуће је извршити разним, конвенционалним технологијама, међутим ниједна од њих не поседује капацитет да присутно загађење преведе у неопасан облик. Проблеми са стандардним техникама јесу следећи: заостали талог који је потребно збринути (коагулација и флокулација, таложeње), пад притиска и протока у систему услед запрљаност филтера (различити типови филтрација), честа потреба за регенерацијом адсорбента (адсорпција), итд. Стога је потребно применити процесе који, као продукте свог механизма, стварају готово само воду и угљеник(IV)-оксид. Напредни оксидациони поступци (НОП) се издвајају као модерни, ефикасни процеси при којима настају веома реактивне оксидационе врсте (нпр. хидроксил радикали) који поспешују даљу разградњу присутног загађења. Фотодеградациони поступци пречишћавања нашли су своју улогу у различитим комуналним и индустријским системима.

Фотолиза има потенцијал да на делотворан начин реши проблеме стандардних техника пречишћавања. У пракси, овај процес је недовољно искоришћен услед потенцијално увећаних оперативних трошкова изазваних коришћењем великог броја ултраљубичастих (УЉ) лампи као и потребом за њиховом заменом. Применом фотокатализе, била она хомогена или хетерогена, тај проблем може бити превазиђен. Коришћени материјали у овом процесу – фотокатализатори драстично убрзавају све реакције. Даљим развојем

фотокатализатора, унапређењем њихових конфигурација може се очекивати све већа заступљеност овог процеса у модерним ППОВ.

Процес фотокатализе могуће је надовезати на стандардне технике које омогућавају предконцентрацију присутних полутаната у отпадној води. У конкретном случају, процесом адсорпције је могуће из велике запремине отпадне воде у којој је концентрација пестицида релативно ниска (на нивоу $\mu\text{g/l}$ и ng/l) извршити груписање молекула загађујуће материје на површини адсорбента, да би даљим процесом десорпције сва количина полутанта била преведена у концентрацију која је оптимална за процес фотокатализе са становишта економске и еколошке оправданости (на нивоу mg/l). Синергијом конвенционалних поступака и НОП-а могуће је на оптималан начин решавати проблем загађења вода.

У овој тези, као адсорбенти су коришћени природни материјали на бази отпадног целулозног папира, чијом модификацијом са дериватима лигнина и танинске киселине су добијене компактне мембране. Употребљене биомембране су након десорпције испољиле својство биодеградабилности, што их чини еколошки прихватљивим материјалима.

Предмет овог докторског рада је проучавање сложеног процеса пречишћавања отпадних вода применом процеса фотокатализе. Циљ овог рада представља добијање нових наноструктурних и микроструктурних катализатора базираних на титан(IV)-оксиду са повећаном фотокаталитичком ефикасношћу. У циљу добијања нанофотокатализатора са високом активношћу, стартни TiO_2 P25 је модификован оксидима сребра и церијума. Поред тога, микрочестице титан(IV)-оксида у рутилној фази су модификоване ванадијум супституисаним оксидоксидима гетита и ванадатима железа. Овако добијени фотокатализатори су примењени у поступку фотокаталитичке деградације тиофанат-метила (Тф-Ме).

Докторска теза се састоји од четири поглавља. У теоријском делу ће бити дате основе свих коришћених процеса и техника које прате њихову ефикасност. У експерименталном делу ће бити приказане синтезе коришћених катализатора, метода за њихову физичкохемијску карактеризацију, потом сви фотокаталитички тестови као и тестови ембриотоксичности узорака вода (пре и после деградације). У резултатима ће графички и табеларно бити приказани добијени резултати свих процеса описаних у експерименталном делу. У самом закључку таксативно ће бити приказани најзначајнији резултати овог рада.

Главни циљеви ове тезе су били да се:

- (1) креирају еколошки прихватљиве мембране на биобазе бЦел (бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК) и њихова употреба за предконцентровање Тф-Ме из водених раствора;
- (2) синтетишу нови катализатори и изврше испитивања њихових хемијских, структурних и морфолошких карактеристика;
- (3) оптимизује технолошки процес фотодеградације Тф-Ме уз варирање процесних параметара;
- (4) идентификују производи и путање разградње полазног молекула;
- (5) утврди еколошка прихватљивост мерењем резидуалне токсичности производа разградње и хемијске потрошње кисеоника.

Ово је прво проучавање фотодеградације Тф-Ме употребом Ag-P25 , Ce-P25 , $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$, $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OОН}/\text{r-TiO}_2$ као фотокатализатора.

2. Теоријске основе

2.1. Загађење вода

Пораст броја становника води константној потреби за повећањем продуктивности индустријске и пољопривредне делатности. Модеран начин живота, потрошачка свест грађана и отворено тржиште довели су до велике разноврсности роба и услуга присутних на глобалном нивоу. Раст привреде неминовно условљава већу потрошњу сировина, воде и електричне енергије. Уништавање природних станишта зарад интензивне пољопривредне производње, отварања рудника или покретање великих грађевинских подухвата неминовно утиче на локални биодиверзитет. Стога је поштовање принципа одрживог развоја од великог значаја, како би се рационално трошили и касније, потенцијално, обнављали природни ресурси. Тиме би се на одговоран начин приступило великим еколошким изазовима данашњице у потрази за прихватљивим решењима. Поштовањем постигнутих принципа постижу се економска, социјална и еколошка корист једне заједнице.

Услед повећане активности индустрије и пољопривреде, у свим сферама биоценозе уочено је присуство различитих загађујућих супстанци, често са непознатим утицајем на живи свет [5,6]. Повећање опсега мониторинга вода и развијање аналитичких метода за детекцију загађујућих супстанци, од кључне су важности за заштиту екосистема. Сходно томе, неопходно је применити различите процесе третмана насталих загађених вода како би се загађење умањило и тиме допринело очувању животне средине.

Са друге стране, увећање потрошње воде захтева проширење постојећих капацитета и потенцијално исцрпљивање водених ресурса чиме би се трајно негативно утицало на екосистеме. У Републици Србији за укупне комуналне и индустријске потребе дневно се утроши по становнику 435 l воде, док се из домаћинства генерише 123 l отпадних вода [7]. Недовољан третман отпадних вода представља, како проблем, тако и значајну прилику да се у наредном периоду применом и оптимизацијом постојећих и нових процеса пројектују нови системи ППОВ.

Отпадне воде се према пореклу деле на индустријске, пољопривредне и санитарне. Све оне се морају третирати пре самог испуштања у реципијент. Најчешће коришћени физичкохемијски процеси у оквиру ППОВ-а јесу коагулација, флокулација, седиментација, флотацијаадсорпција и филтрација. Наведени процеси показали су добру успешност у погледу третмана комуналних отпадних вода, као и у припреми воде за пиће. Предност коришћења ових техника огледа се у економичности примењених материјала и лакој могућности њихове регенерације и поновне употребе. У зависности од величине постројења, броја еквивалент становника (ЕС) или запремине отпадне воде и типа загађујуће супстанце у њој, овим поступцима се могу придодати и процеси као што су озонизација, хлорисање, секундарни, тј. биолошки третман (уклањање органских загађујућих супстанци) итд. Терцијарним и кварталарним третманом постиже се фино подешавање квалитета ефлуента. Употребом различитих процеса и њиховим синергетским дејством може се створити успешан хибрдни ППОВ систем који ће на успешан начин решавати проблем загађења.

Једна од последица повећања броја становника јесте и потреба за интензивном пољопривредном праксом. Њу треба да прате већи принос по засејаном хектару и већа отпорност усева и засада према болестима и штеточинама, што се обезбеђује применом ђубрива (минералних и органских) и средстава за заштиту биља [8].

Пестициди су готово неизоставна мера у биљној проиводњи модерне пољопривредне праксе. Према једној од дефиниција, пестицидима се сматрају средства која су намењена одбијању или уништавању било ког организма [9] Они треба да спрече или ублаже штетне ефекте биолошких агенаса, као што су штеточине и непожељне биљне врсте. Предвиђа се да би, без употребе пестицида, принос био смањен за 32% у производњи житарица, а 54% и 78% у производњи поврћа и воћа, редом [10].

Историјски преглед примене пестицида сеже у далеку прошлост, пре више од 3000 година у Кини [10]. Први коришћени агенси за заштиту биља били су једињења арсена, сумпора и живе. Данас је познато да су многа од ових једињења веома токсична, те је њихова примена ограничена или забрањена. Крајем тридесетих и у четрдесетим годинама прошлог века почиње експанзија развоја и производње синтетских пестицида, поготово од открића инсектицида ДДТ-а (дихлор-дифенил-трихлоретан). У 2022. години је у Европској унији 439 активних супстанци, синергиста и протектаната биља имало дозволу за промет [11].

На светском нивоу, тренд производње и потрошње пестицида је у порасту због интензивних пољопривредних активности и потреба на тржишту. Последишно, више од 3,5 Мт пестицида се унело у животну средину током 2021. године [12]. Француска, Шпанија и Италија су чиниле највеће потрошаче пестицида у Европи, а хербициди и фунгициди чине највећи удео у продаји [8]. Светско тржиште средстава за заштиту биља ће, према пројекцијама, порастати са 59,41 милијарди долара у 2021. на 81,74 милијарди долара до 2028. са годишњом стопом раста од 4,66% [13].

Након примене, пестициди подлежу физичким, хемијским и биолошким процесима (адсорпција, деградација и транспорт), а последица је доспевање и детекција у свим деловима животне средине – земљишту [14], седиментима [15], подземним [16] и површинским водама [17]. Најчешће коришћене аналитичке технике за њихову детекцију јесу гасна и течна хроматографија, инфрацрвена (ИЦ) и ултраљубичасто-видљива (УЉ- Вид) спектроскопија. У последње време све чешће се примењују технике као што су микроекстракција на чврстој фази, течна екстракција под притиском, дисперзивна течностна микроекстракција, итд. [18–20]. Тренутно се развијају различити биосензори који треба да отклоне недостатке до сад коришћених поступака, омогућавајући *on-site* мерења.

Појава пестицида у водама може бити услед прекомерне и неадекватне употребе, спирања и испирања са пољопривредног земљишта или испуштања из производних постројења [21]. Услови средине као што су састав и пропустљивост земљишта, подеони коефицијент октанол – вода, јоноизмењивачки капацитет и сл. значајно утичу на транспорт ових средстава [22]. Процењује се да само 3% од примењеног пестицида заиста доспева до циљаног организма, док остатак у животној средини доводи до контаминације земљишта, воде и ваздуха [23]. Висока мобилност одређених средстава омогућава нежељени ефекат њиховог кружења у природи (слика 1.).



Слика 1. Приказ кружења пестицида у животној средини [24]

Судбину и понашање пестицида у животној средини одређују: међусобне интеракције, интеракције са околном средином, време деградације, трансформација и транспорт. Њихова свеprisутна и растућа употреба широм света отвара питања о потенцијалним ефектима на човека и животну средину [25]. У зависности од концентрације, доказано је да могу изазвати негативне последице по здравље људи као што су: Паркинсонова и Алцхајмерова болест, астма, дијабетес, срчане и плуће болести, различите врсте тумора [26]. Пестициди на нециљане организме штетно делују директним путем након примене или утицајем продуката деградације [27]. Честа је појава да међупроизводи или крајњи деградациони производи пестицида буду токсичнији од полазних активних супстанци [28–30]. Након што је детектована акумулација перзистентних пестицида у животној средини, њихов транспорт и негативан утицај на нециљане организме (и акумулација у ткивима), многе администрације су, зарад очувања јавног здравља и животне средине забраниле или ограничиле употребу неких пестицида [31,32].

Након доспевања у воде, могу проузроковати негативне ефекте код акватичних биљака, смањити концентрацију раствореног кисеоника у води и утицати на физиологију и понашање организама акватичне животне средине. Присуство пестицида у води не утиче само на квалитет вода у локалним срединама, већ може утицати и на читаве заједнице преношењем у ланцу исхране [10]. Последица утицаја на нивоу ланца исхране води нарушавању еколошке равнотеже и може резултирати дуготрајним негативним ефектима у акватичним екосистемима. Зато је налажење решења за њихово уклањање и/или деградацију у водама императив. Због често високих трошкова, веома је захтевно третирати воде загађене пестицидима.

Према подацима за 2023. годину, у нашој земљи је регистровано 1215 различитих средстава за заштиту биља [33]. Пре стављања у промет, пестицидно средство мора проћи детаљна испитивања физичкохемијских, токсиколошких, екотоксиколошких и других својстава, што је у нашој земљи дефинисано Законом о средствима за заштиту биља [34].

Пестициди се примењују након формулисања у крајњи производ – средство за заштиту биља и састоје се из две фазе – активне и помоћне инертне супстанце. Активна супстанца може бити хемијског или биолошког порекла (синтетички и биопестициди), или микробиолошки организми. Они имају за циљ директно дејство према циљним организмима. Помоћне супстанце могу бити различите смоле, минералне материје, растварачи, површински активне супстанце итд. Њихова улога се огледа у томе да побољшају дејство активног дела средства кроз продужавање рока трајања, повећање мобилности и отпорности на услове средине итд.

Пестициди, као велика група хемијски разнородних једињења могу се поделити према неколико различитих класификација – према циљном организму, према месту деловања, хемијској структури, итд.

Поред тога, синтетички пестициди су категорисани у три групе: органски, неоргански и биопестициди [23]. Највећи део синтетичких пестицида су органска једињења, која даље могу бити подељена према припадности хемијског групе. Биопестициди, или природни пестициди, као активни састојак могу садржати живе организме као што су гљиве и бактерије, или могу бити биљног порекла (екстракти, етерична уља, итд.) [35]. Неоргански типови укључују различите соли метала.

Главна подела ове групе једињења је уведена према сузбијању циљног организма [36]. Према овој класификацији, пестициди се деле на родентициде, хербициде, инсектициде, фунгициде, алгициде, бактерициде, итд [36].

2.1.1. Фунгициди

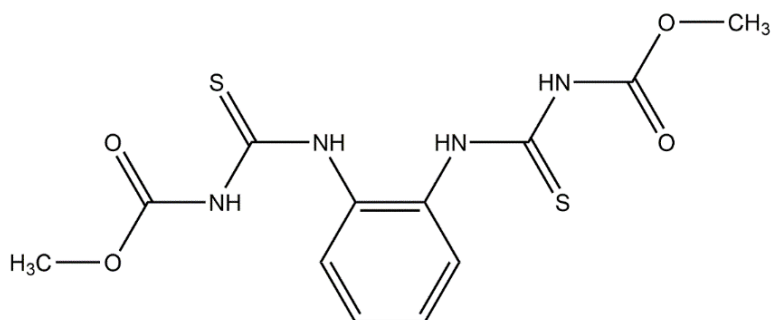
Сузбијање и инхибиција раста и развоја гљива се постиже употребом фунгицида. Своју примену су нашли и у продуженом заштитном дејству разног воћа и поврћа током периода складиштења и транспорта. Болести које изазивају фитопатогене гљиве изазивају чак и до 24% губитака приноса у гајеним културама, чак и уз екстензивну примену фунгицида [37]. Ово се делимично може објаснити тиме што гљиве имају способност развоја резистентности на пестициде, уколико је примена прекомерна или неадекватна. Може се догодити да у року од неколико година након прве примене дође до развоја отпорности, што изискује континуирану потрагу за новим супстанцама са фунгицидним деловањем или унапређења постојећих формулација средстава за заштиту биља.

Фунгициди се класификују на основу начина примене, порекла и такође према хемијској структури. Према пореклу, доступне су две главне групе фунгицида: биолошки и хемијски. Према начину дејства и карактеристикама, подељени су на контактне, трансламинарне и системске [38].

Неорганске соли сребра, бакра и живе коришћени су као први фунгициди. То има смисла с обзиром на чињеницу да прва два метала имају потврђен антимицробни ефекат [39,40]. Плави камен – бакар(II)-сулфат-пентахидрат јесте најпознатији и најпримењенији пестицид овог типа. У меши са гашеним кречом чини тзв. бордовску чорбу, која се користи за превенцију широког спектра болести и данас. Група синтетских фунгицида је подељена на

велики број хемијских подгрупа, а значајну групу чине бензимидазолна једињења. Најчешће примењени фунгициди који припадају овој групи су беномил, фуберидазол, тиабендазол и тиофанат-метил (Тф-Ме) [41]. Приликом деловања ових препарата као међупроизвод настаје карбендазим (КБД), било као главни активни састојак или као производ разградње који настаје приликом контакта са водом [42].

Све до 2020. године [43], Тф-Ме (слика 2.) се широко користио за спречавање раста и развоја фитопатогених гљива и продужење рока трајања хране [44].



Слика 2. Хемијска структура Тф-Ме

Овај молекул је безбојан и слабо растворљив у води. И поред тога, Тф-Ме је један од фунгицида који могу бити опасни и потенцијално отровни за врсте које нису њихове предвиђене мете [45]. Могућа умањена активност Тф-Ме према различитим биолошким врстама може се објаснити инхибираном конверзијом у активнији КБД. Фактори који највише утичу на трансформацију јесу температура и рН медијума [46]. У базној средини је већи степен ове конверзије. Такође, енергија Сунчевог зрачења повољно утиче на његову деградацију у животној средини [47].

У доступној литератури нађеној је неколико радова о остацима овог средства у јестивим деловима разних биљака [48–50]. Детектовано је његово присуство у опсегу од 0,05 до 2,51 mg/kg у бананама и у распону од 0,24 до 1,97 mg/kg у грожђу [50,51]. Поред тога, 0,02 mg/kg овог средства је детектовано у купусу и парадајзу [52]. Тф-Ме поседује кратак полуживот што отежава његово откривање у биосфери и често се заједно детектује и КБД [53,54].

Тф-Ме се може трансформисати у свој главни метаболит КБД, који има тератогена, ембриотоксична и ендокрина својства [55]. Тф-Ме је нестабилан у биљкама, земљишту и води [56–58]. Из ових разлога, као и због доказаног токсичног дејства на живи свет, овај пестицид је повучен из употребе. Нажалост, његова употреба није забрањена у свим деловима света.

2.2. Фотокаталитичка разградња пестицида

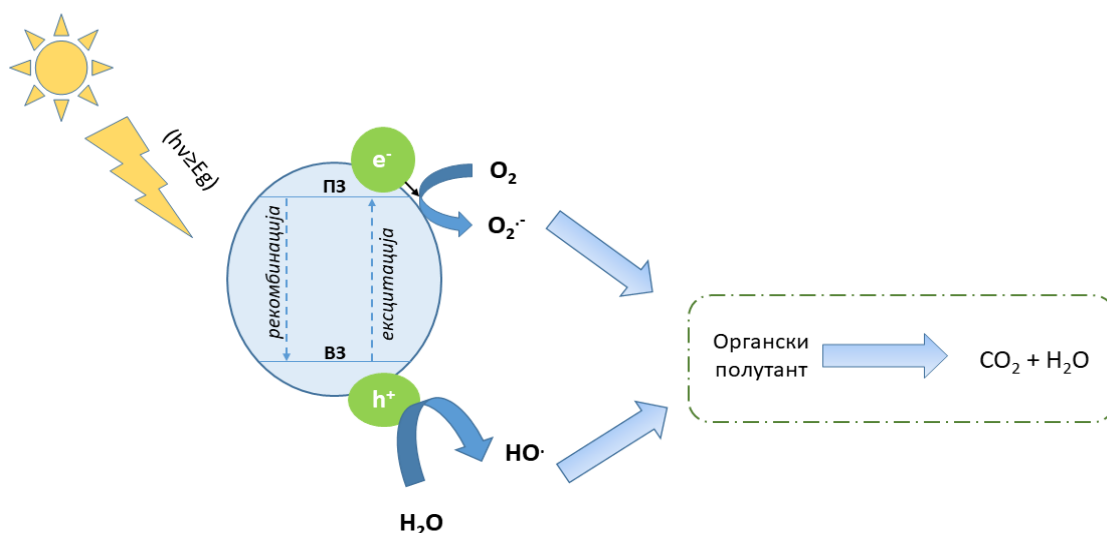
С обзиром да велики број пестицида спада у групу стабилних молекула који се лако укључују у циклусе кружења материје у природи и ланцу исхране, они представљају велику претњу биодиверзитету. Чињеница да су откривени у подземним и површинским водама сугерише да је већина ових супстанци веома постојана што значи да могу остати у животној средини доста времена [59–62]. Одређени део синтетских пестицида су отпорни на биоразградњу због своје хемијске стабилности, и као такви спадају у дуготрајне загађујуће материје [21].

Различити процеси пречишћавања нашли су примену у поступцима уклањања и разградњу пестицида из воде [63–65]. Приликом претраге доступне литературе, утврђено је да су до сада, за различите врсте пестицида, третмани вршени адсорпцијом [66,67], филтрацијом [68,69], електрооксидацијом [70,71], фотокатализом [72,73], Фентон и фото-Фентоновим процесом [74,75], итд.

Пренос масе опасних супстанци из течне фазе на површину чврстих сорбената је један од знакова ограничења коришћених конвенционалних система, као и неадекватна ефикасност и селективност за различите полутанте [76]. Будући да је суспендоване адсорбенте тешко одвојити од раствора, њихова употреба у уклањању загађујућих материја неће бити практична у ППОВ [77]. Након процеса адсорпције, потребно је десорбовати загађујућу, често токсичну материју, а сам адсорбент регенерисати или депоновати на санитарној депонији, што изискује додатне трошкове и напор. Са друге стране, процес хетерогене фотокатализе потпомогнуте УЉ зрачењем представља само један од многих оксидативних процеса, где од полазног једињења настају CO_2 , H_2O и минералне соли.

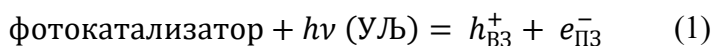
Данас су напредни оксидативни процеси (НОП) методе које највише обећавају. Између свих НОП, били они фото или хемијски потпомогнути, фотокаталитичке технике спадају у најефикасније и еколошки прихватљиве методе деградације. За разлику од поступака коагулације и флокулације, преципитације или филтрације, фотокатализа је јединствена по томе што не укључује потребу за одлагањем остатака материјала. Заиста, показано је да је фотокаталитичка деградација потенцијална техника за третирање воде загађене разним органским полутантима. Овај процес може на софистициран начин учествовати у елиминисању пестицида и њима сличним перзистентним полутантима [21]. Фотокатализа се издваја међу осталим опцијама због своје високе ефикасности деградације и недостатка захтева за додатним хемикалијама током третмана. Практично говорећи, на крају овог процеса нема чврстих остатака [78].

Хетерогену фотокатализу карактерише стварање изузетно реактивних парова електрон-шупљина (e^-/h^+) на површини катализатора при различитим интензитетима зрачења (слика 3.) [79,80]. Као извори зрачења могу се користити ултраљубичасто зрачење (УЉ-А, УЉ-Б и УЉ-Ц), инфрацрвено и ултразвучно зрачење. Када се УЉ светло примени на TiO_2 електроду, вода се може фотокаталитички разбити на водоник и кисеоник, као што су 1972. открили Фуџишима (Fujishima) и Хонда (Honda) [81]. Полупроводнички прахови и танки филмови (премази) привукли су значајну пажњу због своје способности да претворе усвојену светлост у хемијску и електричну енергију.



Слика 3. Шематски приказ процеса фотокатализе [82]

Фотоексцитација полупроводничког катализатора као резултат апсорпције електромагнетног зрачења под УЛ/видљивом светлошћу је основа фотокатализе. Након апсорпције светлости, побуђени електрони (e_{P3}^-) у валентној зони (ВЗ) прелазе у појас проводљивости (ПЗ), остављајући у ВЗ генерисане позитивне шупљине (h_{B3}^+) [83]. Реакције редукције и оксидације покрећу e^- у ПЗ и h^+ у ВЗ, редом (једначина 1) [21].



Енергетски процес између ВЗ и ПЗ назива се енергијом забрањеног прелаза – $E_{зп}$, и она представља енергију неопходну да e_{P3}^- пређе овај пут. Она може износити од 1 до 5 eV. Да ли ће доћи до побуђивања и последично рекомбинације зависи од интензитета долазног зрачења. Наиме, доказано је да сви материјали не реагују исто под дејством широког спектра зрачења, већ да је потребно подесити одговарајућу таласну дужину, а самим тим и количину емитоване енергије како би e^- ефективно заузео побуђено стање.

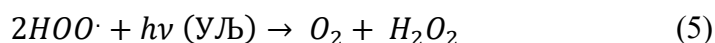
Настали h_{B3}^+ и e_{P3}^- учествују у реакцијама редукције и оксидације на површини катализатора, редно. На тај начин индукују читав сплет реакција (једначине 2-8) [21]. Па тако, у једначинама 2 и 3, молекули кисеоника преузимају протоне и електроне произведене у једначини 1 последично формирајући супероксид и пероксид радикале, редно.



Упоредо, вода под дејством зрачења дисосује на H^+ и OH^- јоне током озрачивања (једначина 4).



Штавише, према једначини 5 пероксидни радикали се на крају трансформишу у водоник пероксид, а према једначини 6 даље у хидроксилни радикал.



•ОН радикали могу настати када шупљине оксидишу присутни органски молекул.



Хидроксилни радикали у једначини 7 могу се произвести када произведене $h_{\text{ВЗ}}^+$ у једначини 1 реагују са хидроксидним јонима.



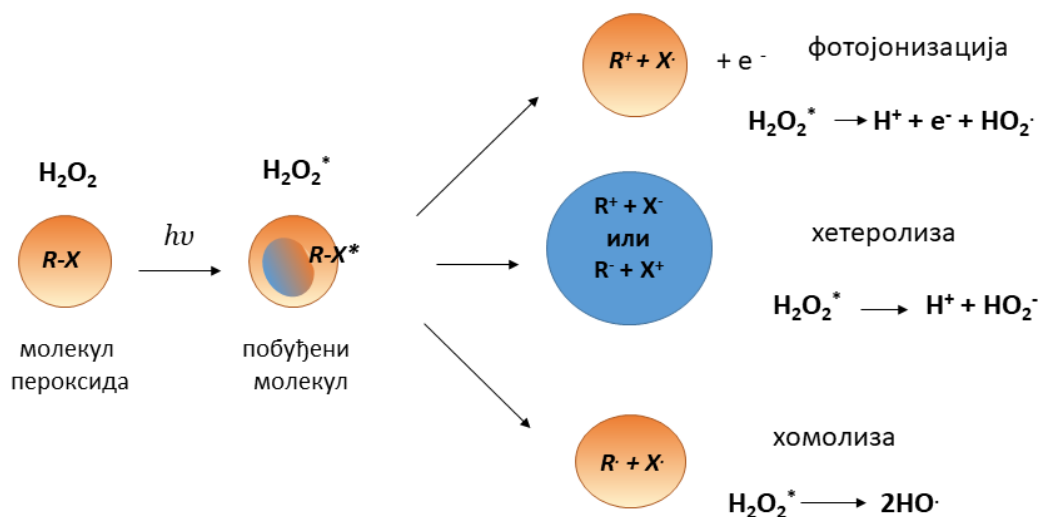
Хидроксилни јони произведени у једначинама 6 и 7 ступају у интеракцију са органским молекулима да би произвели одговарајуће радикале, као што је приказано у једначини 8.



Када се ови радикали из органских молекула коначно минерализују, они производе воду, угљеник(IV)-оксид и друга једињења (једначина 9).



Поређећи фотокатализу са фотолизом (слика 4.), лако је закључити да се наведени процеси, сем у имену, разликују и у механизму процеса. Наиме, највећа разлика између ова два процеса јесте присуство (фотокатализа) тј. одсуство катализатора (фотолиза). Поред тога, фотолиза је оперативно лакши процес за извођење, док је фотокатализа бржа и ефикаснија.



Слика 4. Механизам процеса фотолизе

Пестициди апсорбују зрачење и производе хидроксилне, супероксидне и озонске радикале, што на крају доводи до генерисања различитих производа разградње. Апсорбујући зрачење, пестициди подлежу фотолитичком распаду, што изазива хемијску промену.

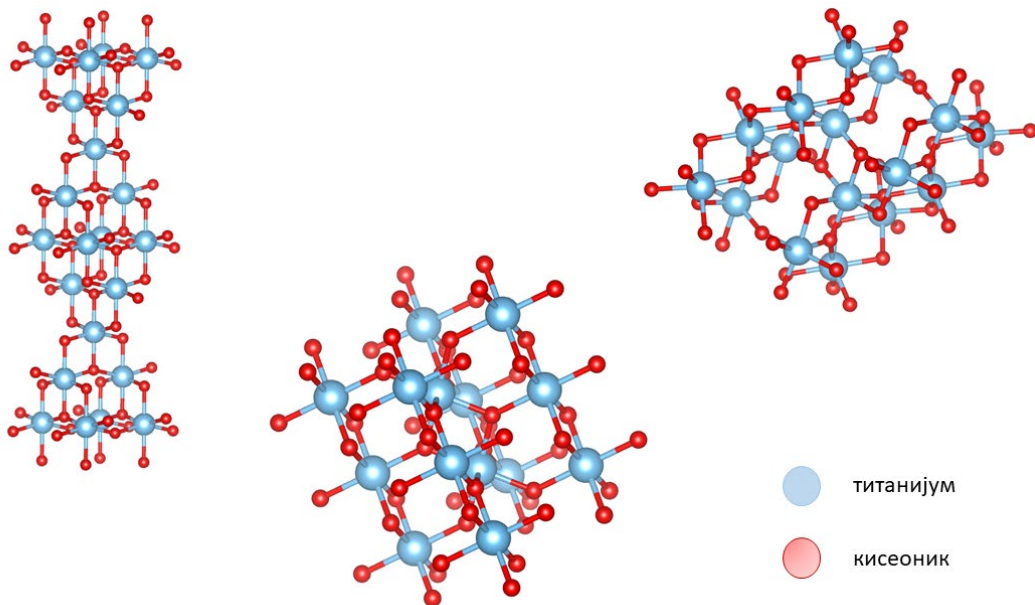
2.3. TiO₂ – својства и примена

Различита једињења се користе као фотокатализатори за подстицање разлагања бројних молекула [84,85]. Да би се побољшала учинковитост фотокатализе, констатно се стварају нови катализатори варирањем почетних састава и реакционих услова синтеза [85]. Потреба за побољшаним, фотоосетљивим материјалима који могу да катализују разградњу полутаната се повећала услед повећане производње сложених, перзистентних органских једињења. Циљ је добити материјале са битно унапређеним карактеристикама које гарантују ефикасно побуђивање под утицајем различитих извора зрачења [86–88]. Фотоактивирани молекули омогућавају већу брзину одигравања хемијске реакције, што је корисно за одрживост и практичност методе.

Због своје нетоксичности, биокompatibilности, ниске цене, структурне стабилности, лакоће имобилизације на различитим површинама, високе оксидационе способности и физичких, електричних и оптичких карактеристика, титан(IV)-оксид је нашао примену у различитим индустријама [89,90]. Поред улоге адитива и пигмента у грађевинској и прехранбеној индустрији, пуниоца у фармацеутској и индустрија боја, овај материјал је нашао значајну улогу и као катализатор многих реакција. Добијање водоника из воде, оксидација угљеник(IV)-оксида и амонијака, декомпозиција отпадног полиетилена, деградација боја у водама и др, само су неке од катализованих реакција у којима је TiO₂ нашао значајну примену [91–93]. Још једна од предности употребе TiO₂ јесте могућност варирања извора озрачивања посматраног система. На тај начин се додатно може, са стране одрживости, унапредити процес применом видљивог дела зрачења Сунца. Ово погодује примени оваквих процеса у земљама са великим бројем сунчаних дана, где би се цена оваквих процеса значајно смањила.

Постоји неколико физичких и хемијских начина добијања овог материјала. Најпознатије технике су: хидротермална, електрохемијска, електродепозиција, солвотермална, микроталасна итд. [89,90,94]. Посебно се издваја техника копреципитације честица кроз слој нерастварача, чиме се може диктирати количина и принос депонованих материјала. Приликом одабира одговарајућег материјала за фотокаталитичку деградацију треба узети у обзир факторе као што су фотоактивност, фотостабилност, хемијска стабилност и енергетски зазор у појасу забрањене зоне [95].

За разлагање широког спектра пестицида, лекова, боја и других органских једињења, TiO₂, са својим структурним модификацијама, тренутно је фотокатализатор који је највише проучаван [96]. Могућност стварања високореактивних јединица на површини приликом озрачивања, издвојио је овај материјал као веома ефикасан. Према Пуми (Pumi) и сар. [97], молекул TiO₂ може се састојати од три основне фазе: анатас, рутил и брукит (слика 5.).



Слика 5. Могуће фазе TiO_2 [98]

Физичкохемијска и морфолошка својства TiO_2 , међу којима се издвајају кристалиничност, расподела величине честица, порозност, специфична површина, енергија забрањеног прелаза електрона итд., неупитно карактеришу фотокаталитичку активност површине овог катализатора [99–101]. Ефективним варирањем и модификацијом ових параметара битно се утиче на одрживост и ефикасност фотокатализе. На тај начин се повећава број активних центара за настанак парова $h_{\text{ВЗ}}^+/e_{\text{ПЗ}}^-$ што битно доприноси деградацији органских молекула у посматраном раствору [102].

Оно што разликује три главна облика TiO_2 јесу енергије забрањених прелаза у електронском појасу. Па тако, за анатас, рутил и брукит, оне редом износе 3,2, 3,02 и 2,96 eV [103]. У већини фотокаталитичких истраживања користишћени су рутилни и анатасни TiO_2 . У поређењу са рутилом, анатас има нижу стопу рекомбинације $h_{\text{ВЗ}}^+/e_{\text{ПЗ}}^-$ као и дужи животни век фотоексцитације. Међутим, рутил се може активирати коришћењем ширег опсега светлости захваљујући мањој забрањеној зони [104]. И анатас и брукит имају тетрагоналну координацију [90]. У појединим истраживањима је доказано да брукит има бољу фотокаталитичку моћ од друга два полиморфа [102,105]. То је објашњено тиме јер су $e_{\text{ПЗ}}^-$ у брукиту доступнији за процесе редукције и оксидације пошто се налазе на умереним дубинама електронских нивоа [106]. На крају, откривено је да мешавина различитих фаза даје супериорне фотокаталитичке перформансе. На пример, анатас и рутил проширују опсег светлости за фотоексцитацију и смањују рекомбинацију $h_{\text{ВЗ}}^+/e_{\text{ПЗ}}^-$ [107].

Једна од најпознатијих, и свакако међу најкоришћенијим, јесте смеша анатаса и рутила у односу 3:1. Њен комерцијални назив је TiO_2 P25. Овај материјал је коришћен у процесима деградације разнородних класа пестицида. Једна група аутора користила је овај катализатор за фоторазградњу тиаклоприда [108]. Добијен је висок проценат деградације 81% након 24 min. Каур (Kaур) и сар. су користили исти катализатор за деградацију КБД-а. Успешност процеса је износила 96%. Ово се објашњава великом кристаличношћу и специфичном површином синтетисаних фотокатализатора [109]. Потпуна деградација диазинона, монтурона и атразина такође је урађена применом овог катализатора [110]. Инсектицид ДДТ је био циљни полутант истраживања Ананпатарчаја (Ananpattarachai) и Кацитвичјанкуна (Kajitvichyanukul) [111]. У свом раду, при концентрацији катализатора од

1000 mg/l и високој почетној концентрацији полутанта (10000 mg/l), успели су да добију ефикасност уклањања од 80% након 48 min [110]. Хербицид имидаклоприд био деградиран за 3 h при концентрацији катализатора од 1000 mg/l [112]. Ефикасности процеса је износила 90%. Измерена успешност деградације органофосфатног инсектицида фоксима у присуству P25 катализатора била је 52% након 3 h [113].

Приликом синтезе честица TiO_2 нановеличине, могу се добити катализатори са различитим односом анатас/рутил фаза. У раду Веле (Vela) и сар. вариран је однос ове две фазе, а добијени фотокатализатори су употребљени за деградацију метамитрона и метрибуцина [114]. Према резултатима овог истраживања, катализатори са већим садржајем анатас фазе (90%) су могли да разграде 83% и 80% метамитрона и метрибуцина, редом. Насупрот томе, TiO_2 са нижим садржајем анатаса (22% и 20%), имали су нижу ефикасност деградације [114].

У истраживању Татарчук (Tatarchuk) и сар. TiO_2 у рутилној фази коришћен је за уклањање боја директ црвена 23, конго ред и метил оранж [115]. У садејству са водоник-пероксидом, добијени су високи проценти (>90%) деградације боја након 60 min озрачивања. Оптимизацијом концентрације додатог пероксида, скраћено је неоподно време реакције уз благо повећање ефикасности самог процеса [115].

2.3.1. Декорисање површине оксидима метала

Допирање површине TiO_2 металима или металним оксидима може побољшати оптичке и хемијске карактеристике фотокатализатора [116]. Због својих повољних физикохемијских карактеристика, ови материјали пружају велики потенцијал за повећање разградње загађујућих материја у отпадним водама [117]. Различити оксиди метала, укључујући Fe_2O_3 [118], SiO_2 [119], Al_2O_3 [120] и SnO_2 [121], до сада су коришћени за површинску модификацију TiO_2 . У последње време, све више се развија примена и уградња оксида лантаноида и племенитих метала у матрице ових материјала.

Оксиди племенитих метала, првенствено AgO и Ag_2O , се истражују за употребу као катализатори за уклањање полутаната отпадних вода због њихове фазне стабилности [122]. Штавише, деградација загађујућих материја органског порекла би била приметна ако би наночестице Ag_2O биле депоноване на површини TiO_2 . Тиме би се могао олакшати пренос електрона између конституената TiO_2 и Ag_2O умањењем $E_{\text{зи}}$ [123]. Поред ове примене, оксиди сребра се могу користити и у другим индустријама јер су нетоксични, хемијски стабилни и имају антифунгалне особине.

Са друге стране, затварањем парова $h_{\text{ВЗ}}^+/e_{\text{ПЗ}}^-$ у решетку услед додавања оксида метала ретких земаља, као што је церијум-оксид (CeO_2), смањује се њихова рекомбинација. Као резултат, површина TiO_2 доживљава брзу ексцитацију и флукуацију парова $h_{\text{ВЗ}}^+/e_{\text{ПЗ}}^-$ [123]. Могуће је да TiO_2 и CeO_2 успоставе активан контакт с обзиром на јасну дивергенцију јонских радијуса церијума и титана. Две валенције CeO_2 , $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, резултирају јединственим редокс потенцијалом који повећава капацитет апсорпције светлости и значајно побољшава каталитичку активност [124].

Због наведених разлога, у тези је извршена модификација површине комерцијалног TiO_2 P25 коришћењем церијум-оксида (CeO_2) и сребро-оксида (Ag_2O). Ag_2O и CeO_2 су нанети у танком слоју на P25 кроз танак слоје ксилена. Ова модификација површине TiO_2 доводи до побољшаног преноса наелектрисања током фотокатализе, равномерне дистрибуције честица оксида, повећане ефикасности и већег приноса таложења на површини [125–128].

У табели 1. дат је кратак приказ пронађених радова сличних катализатора са применом разградње разнокласних органских полутаната при различитим условима средине. На овај начин је табеларно приказано да су фотокатализатори декорисаних површина пронашли примену у реакцијама уклањања углавном боја, што оставља довољно простора да се слични катализатори примене и за фотоксидацију пестицида.

Табела 1. Приказ катализатора у системима при различитим условима [129]

Фотокатализатор	Доза	Концентрација полутанта	Извор озрачивања	Ефикасност	Навод
Ag ₂ O-TiO ₂	1,33 g/l	родамин Б, 1*10 ⁻⁵ М	ВИД	87,7% (80 min)	[123]
Ag ₂ O-TiO ₂	1,0 g/l	метил оранж, 20 mg/l	УЉ	73% (80 min)	[130]
			ИЦ	65% (80 min)	
Ag ₂ O/AgO-TiO ₂	1,0 g/l	реактивно плава 220, 100 mg/l	Вид	100% (90 min)	[131]
Ag-TiO ₂	10 g/l	метилен плаво, 5 mg/l	Вид	80% (9 h)	[132]
Ce-TiO ₂ /RGO	0,5 g/l	метилен плаво, 20 mg/l	Вид	100% (90 min)	[133]
		имидаклоприд, 20 mg/l		85% (8 h)	
		квиналплос, 20 mg/l		92% (8 h)	
CeO ₂ -TiO ₂	1,0 g/l	метил оранж, 20 mg/l	УЉ	98% (60 min)	[124]
CeO ₂ -TiO ₂	0,02 g/l	родамин Б, 4 mg/l	Вид	63% (240 min)	[134]
CeO ₂ -TiO ₂	0,02 g/l	бромфенол 10 mg/l	Вид	72% (180 min)	[135]
TiO ₂ -CeO ₂	0,4 g/l	феназопиридин, 12 mg/l	УЉ-Ц	66,7% (20 min)	[136]

У више истраживања (табела 1.), раствори отпадних вода који у себи садрже боје су брже третирани него они раствори који су садржали пестициде. Активност CeO₂-модификованих катализатора у литератури је била четири пута мања када су пестициди били присутни у раствору.

У доступној литератури описана деградација Тф-Ме потпомогнутог TiO_2 допираног магнезијумом. који је сада доступан у литератури говори о примени TiO_2 допираног магнезијумом за разградњу Тф-Ме, при чему је око 92% разградње фунгицида регистровано након 150 min [137]. Додатно, након 120 min, стопа минерализације Тф-Ме била је 80% при фото-Фентон условима [138].

2.3.2. Композити на бази титан(IV)-оксида

Изузетна својства хетероспојних материјала укључују мању енергију забрањеног појаса, побољшану стабилност, брже одвајање $h_{\text{RZ}}^+/e_{\text{PZ}}^-$ и краће време деградације [139,140]. Кисеонична једињења прелазних метала (нпр. ванадијума) поседују ужи забрањени прелаз, те се лако могу се комбиновати са TiO_2 формирајући хетероспојни композит. Рекомбинација током фотокатализе се може свести на минимум, и тиме се унапреди даље одвајање носиоца наелектрисања [141].

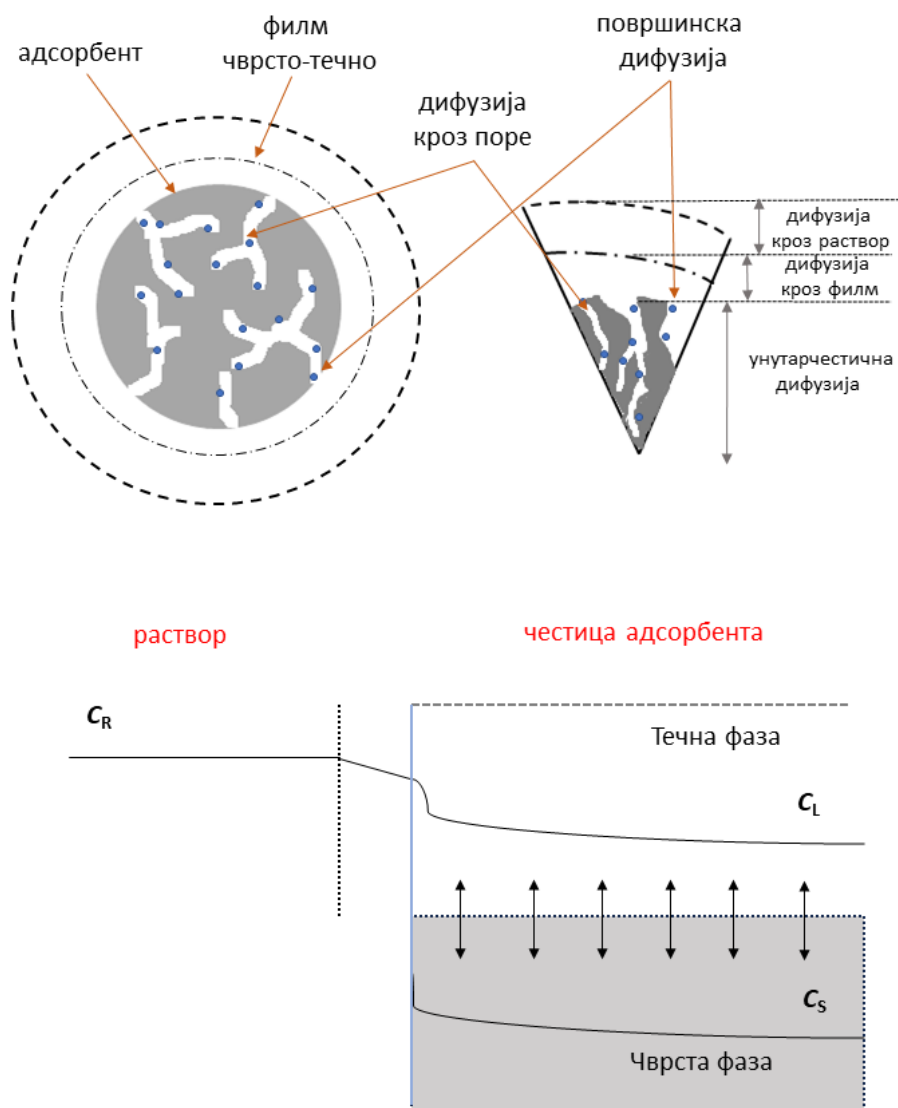
Различите соли ванадата поседују широк спектар примене. До сада су испитивани ванадати индијума, неодијума, празедонијума, диспрозијума и самаријума [142–146]. Услед мале токсичности, високе постојаности и могућности активације под Сунчевим зрачењем, бизмут-ванадат - BiVO_4 је један од проучаванијих материјала са применом и у фотокатализи [147]. Он је коришћен као фотоанодни материјал за добијање водоника из воде [148]. Поред тога, карактеристике као што су величина честица и кристалиничност структуре битно утичу на ефикасност процеса [147,149,150].

Железо-ванадат је недавно нашао примену у фотолуминисценцији, оптичким и сензорима влажности, електрокатализи и другим пољима [151]. Показало се да допирање FeVO_4 различитим катјонима прелазних метала и комерцијалним TiO_2 P25 значајно побољшава карактеристике материјала [152,153]. Насупрот томе, иако није истражен као катализатор, ванадијум-супституисани гетит ($\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}$) изгледа као одржив адсорбент у третману отпадних вода.

У раду Јина (Yin) и сар. [152] деколоризација раствора боје родамин Б и уклањање бензоеве киселине је вршено у присуству катализатора на бази P25 површински модификованих са FeVO_4 и BiVO_4 . Након 120 min, проценат обезбојења је био 65% и 45% под дејством видљивог дела спектра за $\text{FeVO}_4/\text{P25}$ и 85% и 80% код $\text{BiVO}_4/\text{P25}$, за родамин Б и бензоеву киселину, редно. Боја метилен плава је била предмет истраживања Озера (Ozer) и сар. [154]. Систем железно-ванадата нановеличине у комбинацији са H_2O_2 под дејством природног зрачења се показао као оптималан склоп. Па тако, након 120 min, примећено је потпуно обезбојавање раствора. У сличном истраживању, фотокатализована је реакција разградње боје метилен плаво у присуству FeVO_4 под дејством видљивог дела зрачења [155]. Након 180 min, при додатку H_2O_2 , 98,74% боје је уклоњено. У раду Алсуламија (Alsulami) и сар. испитана је активност синтетисаних катализатора FeVO_4 и rGO/FeVO_4 [156]. Из водених раствора су уклањани малахит зелена, фенол, метилен плава и родамин Б под утицајем симулисаног Сунчевог зрачења. Добијени су високи проценти разградње малахит зелене и фенола, 87,6% и 73,4%, редно, након 180 min [156]. У раду Мишре (Mishra) и сар. [157] синтетисан је катализатор $\text{rGO}-\text{V}_2\text{O}_5$ за коришћење у деградацији метилен плаве. Примећена је висока ефикасност од 71% након 20 min уз константу брзине реакције од $0,0182 \text{ min}^{-1}$ [157].

2.4. Предконцентрација полутаната

Површинско концентровање на материјалу – адсорбенту одређене материје – адсорбат назива се процесом адсорпције (слика 6.) [158]. Овај процес нашао је своју примену у третману отпадних вода, уклањајући бројне неорганске и органске загађујуће материје [159]. Постоји неколико врста интермолекулских интеракција између посматраног полутанта и површине адсорбента, где су главне интракције подељене на физичку/физи сорпцију и хемијску/хеми адсорпцију. Први процес подразумева настајање слабих Ван дер Валсових сила, док другу појаву описују ковалентне везе. Фактори који неминовно утичу на ефикасност овог процеса су димензије пора, специфична површина, функционалне групе на површини, рН и температура средине [160–162].



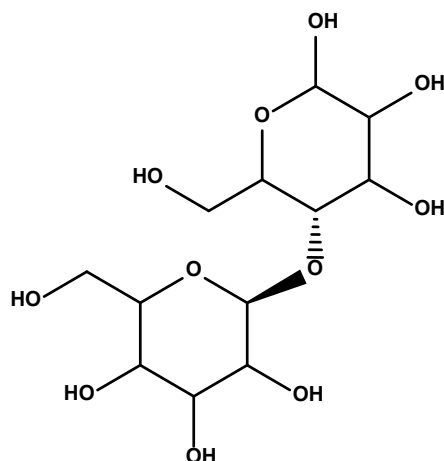
Слика 6. Кораци механизма адсорпције на чврстој површини, концентрациона крива полутанта између две фазе [163]

Предконцентрација полутаната у раствору је од суштинског значаја за деградацију високих перформанси јер је концентрација различитих пестицида пронађених у водотоковима ниска [164–166]. Ово би значајно смањило запремину отпадне воде коју фотокатализа третира, што би додатно смањило трошкове процеса смањењем енергије као и простора потребног за процесну опрему [129]. Сакупљање воде у резервоарима је била једна од техника претходног концентрирања која се до сада користила. Након испаравања, заостали муљ би се стабилизовао и очврснуо пре него што би био одложен на депонију. Ово доводи до одложеног и неефикасног процеса јер је потребна велика површина за одлагање отпада, а често и процесирање истог пре депоновања. Ово је довело до потраге за софистициранијим начинима претретмана употребом биобазираних мембрана због једноставне касније десорпције полутанта са површине и могућности употребе у неколико редних радних циклуса. Када се животни век мембране заврши, материјали који се користе могу се безбедно одложити у природу јер су брзо разградиви.

Различити материјали нашли су примену у поступцима адсорптивног уклањања пестицида из отпадних вода [167–169]. Поред активног угља, биомасе, глина, зеолита и метал-органичних једињења, лигноцелулозни материјали се издвајају као релативно нова и перспективна група са применом у процесима третмана вода.

2.4.1. Целулозни материјали са адсорптивним својствима

Израз лигноцелулозни материјали односи се на пољопривредни отпад који се састоји од лигнина, целулозе и хемицелулозе [169]. Захваљујући великој приступачности, доступности и високом степену биодеградабилности, употреба лигноцелулозних материјала се нашла као предмет проучавања многих истраживача. Присуство великог броја метокси, карбоксилних, хидроксилних и карбонилних група омогућава интензификацију интеракција са јонима у раствору. Ове функционалности дозвољавају могућност модификације површине целулозних материјала умрежавањем различитих група (слика 7.). Тако се могу добити хибридни материјали повећаних адсорптивних капацитета према полутантима [170,171].

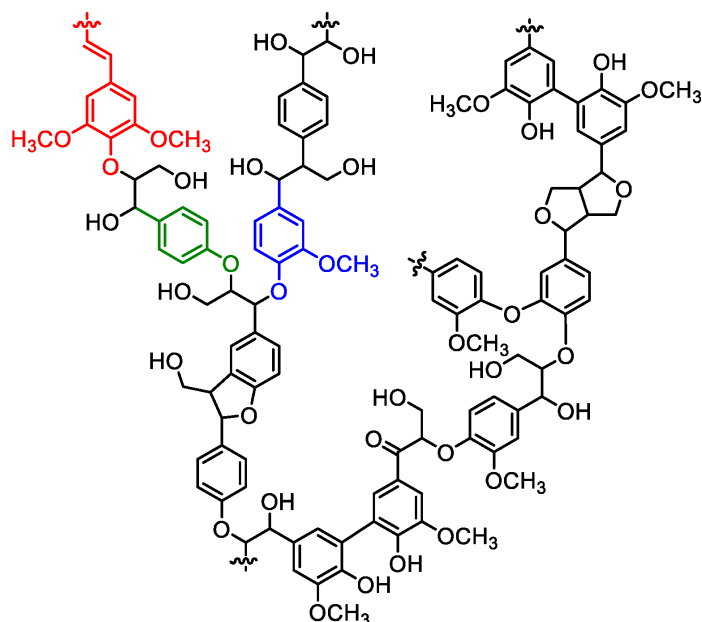


Слика 7. Структурна формула целулозе

Као један од примера материјала употребљених у адсорпцији загађујућих материја јесте отпадни муљ из фабрике папира [172]. Овај материјал је преведен у три сорбента за успешно

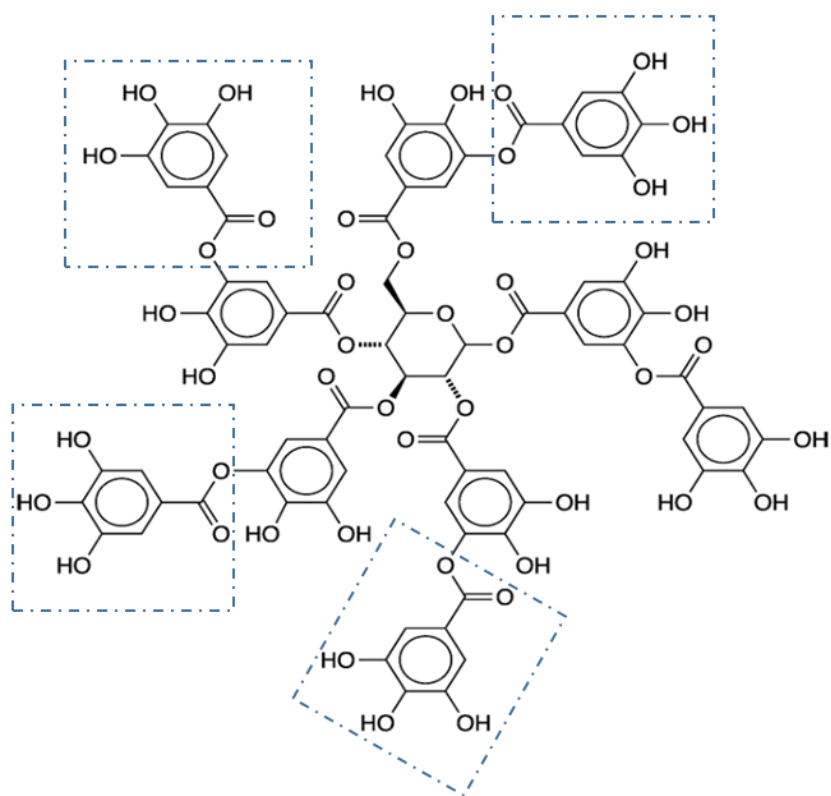
уклањање флуоксетина. Наиме, израчунати сорпциони капацитети (120 - 190 mg/g) су били већи од комерцијално доступног активног угља (96 mg/g) [172]. У раду ал Забена (Al-Zaben) и Мекхамера (Mekhamer), отпад од кафе је коришћен за уклањање 4-хлоро-2-метил фенокси сирћетне киселине из воденог раствора. Након припреме отпадног материјала, добијен је капацитет уклањања од 0,34 g/g [173]. Сличан материјал од отпада кафе и чаја је испитан у процесу елиминисања хлордекона, оксибензона, октокрилена, диурона и линдана. Аутори пријављују високе степене уклањања полутаната (до 90%), док је хлордекон потпуно одстрањен из раствора [174]. Инсектицид ендосулфан био је следећи селектовани молекул за елиминисање из водених раствора, користећи као адсорбенте третиране и необрађене органске коштице (урме, маслине и авокадо). Након детаљних испитивања, максимална ефикасност уклањања (94,8%) је постигнута коришћењем фракције коштица урми третираних киселином, док су коштице маслине и авокада показале нешто мању успешност [175]. Могућности употребе љуске јабуке (ЉЈ), коре поморанце (КП), коре банане (КБ) и отпада од проса (ОП) као отпадног материјала за биосорпцију 2,4-дихлорофенокисирћетне киселине (2,4-Д), 2,4-дихлорофеноксипропаноичне киселине (2,4-ДП) и 2,4-дихлорофеноксибутерне киселине (2,4-ДБ) су испитиване у раду Окумуша (Okumus) и сар. Резултати су показали да је ОП био ефикасан биосорбент за уклањање 2,4-ДП, а КП ефикасан биосорбент за уклањање 2,4-Д и 2,4-ДБ. Сорпциони капацитети коришћених материјала нису прелазили 45 mg/g [176]. У раду Ашванија (Aswani) и сар. припремљен је биосорбент на бази биљке *Merremia vitifolia*. Након физикохемијског третмана, синтетисани материјал је тестиран за уклањање 2,4-Д. Максималан сорпциони капацитет износио је 66,93 mg/g [177].

Значајан полимер који се налази у биљној маси јесте лигнин (слика 8.). Градивне јединице лигнина су *p*-кумарил, синапил и кониферил-алкохол [178]. Удео ових конституената у укупној маси зависи од типа и врсте биљке, географског поднебља и периода вегетације. Функционалности овог макромолекула помогле су у разноврсној примени овог полимера [179–181]. У последње време, овај полимер је нашао примену у процесима адсорпције различитих полутаната [182–184].



Слика 8. Структура лигнина, синапил-алкохол – црвена, гвајацил-алкохол – плава, *p*-кумарил-алкохол – зелена [185]

Са друге стране, танинска киселина (ТК, слика 9.) је материјал који се често може пронаћи у површинским водама као последица разградње различите биомасе. Главна конститутивна јединица јесте гална киселина (означено плавим оквиром, слика 9.). Због своје полифенолне структуре и великог броја хидроксилних група, ТК је такође пронашла улогу у адсорцијама јона метала и боја [186–189]. Највећа мана овог молекула јесте његова висока растворљивост у води, те је неоподно депоновати ТК на нерастворним носачима [190]. Целулоза је један од потенцијалних материјала који се могу употребити као носач, што је и била идеја у овој тези [191].



Слика 9. Структура танинске киселине (плавим означена структура)

За разлику од фотокаталитичких третмана раствора Тф-Ме, у литератури је пронађено неколико истраживања адсорптивног уклањања Тф-Ме коришћењем различитих материјала. Табела 2. даје преглед процесних услова и ефикасности примењених материјала.

Табела 2. Компаративна анализа уклањања Тф-Ме употребом целулозних адсорбената [129]

Материјал	Количина материјала	Концентрација Тф-Ме	Капацитет уклањања (mg/g)	pH	референца
Листови нанохидрогела гуар гума-попречно повезаних са сојиним лецитином	0,2 g/l	25 mg/l	59,21	6,83	[192]
монтморилонит	1,0 g/l	30 μ M	18,23	-	[64]
органомонтморилонит			20,53	-	
Поли(<i>N</i> -винил-2-пиролидон)/(акрилна киселина-ко-стирен) хидрогелови	-	10 mg/l	9,80	4,0	[193]

2.5. Екотоксикологија продуката разградње

Екотоксикологија је грана науке која се бави испитивањем утицаја различитих загађујућих супстанци на природне популације и екосистеме. Екотоксиколошка испитивања могу бити на нивоу јединке или врсте (лабораторијски), заједнице (микро- и мезокосмос) или екосистема. Испитивање токсичности загађујућих супстанци (између осталог и пестицида) заснива се на праћењу односа концентрација – одговор, односно, одговора организма изложеног одређеној концентрацији токсичне супстанце. Токсичност неке супстанце, између осталог, зависи и од дужине и концентрације изложености, а најчешће се изражава средњом леталном концентрацијом (концентрација која доводи до угинућа 50% изложених јединки - LC₅₀), концентрацијом без штетног ефекта (енг. No Observed Effect Concentration - NOEC) и ефективном концентрацијом (концентрација која доводи до појаве штетног ефекта код одређеног броја изложених јединки, EC₁₀, EC₂₀, EC₅₀) [194].

Екотоксиколошка испитивања утицаја пестицида на нециљне организме предмет су рада бројних истраживача, а примену имају и у законски оквирима регистрације и стављања у промет средстава за заштиту биља. Минимум захтева за стављање у промет неке пестицидне супстанце је испитивање акутне и хроничне токсичности за рибе, бескичмењаке и акватичне примарне продуcente. Тестови ембриотоксичности значајан су алат у процени токсичности хемикалија и отпадних вода. Неке од предности овог модела су могућност праћења развојних промена, детекције ефеката које није могуће пратити код одраслих јединки (прозиран хорион и јединка), економичност и етичност испитивања на животињама (у сагласности је са постулатом замене, смањења и унапређења тестирања на животињама) [195].

Дуго се сматрало да бензоимидазлна једињења намју негативан утицај на нециљне организме. Иницијални тестови на пацовима за беномил показали су да након 72 h, готово 99% беномила излуче путем фецеса и урина [196]. Прегледом литературе утврђено да се завидан број истраживача бавио испитивањем токсичности пестицида из групе

бензимидазола. Није пронађено да бензимидазолни пестициди имају директан утицај на заједнице фитопланктона [197]. У свом истраживању Чандрашекар (Chandrashekar) и Кавериапа (Kaveriappa) [198], добили резултате који су показали малу токсичност КБД-а за различите врсте гљива. Утврдили су да само при високим концентрацијама може доћи до смањења преживљавања различитих гљивичних заједница [199]. Такође није откривена директна токсичност КБД-а на водене макрофите при различитим експерименталним условима [200,201].

Токсичност фунгицида беномил, Тф-Ме и КБД су одређене прорачуном вредности EC_{50} или LC_{50} . Тестови, након дводневног излагања, су вршени на четири различита слатководна организма: *C. pyrenoidosa*, *D. magna*, *L. reticulatus* и *S. gairdneri*. Резултати који су се односили на Тф-Ме показали су да он поседује најмању токсичност према организмима, док је беномил показао највећу токсичност [202].

За већину од 11 врста бескичмењака који су тестирани у раду ван Вијгардена (Van Wijngaarden) и сар., КБД је био умерено до веома отрован. Најосетљивије врсте биле су кладоцере, плjosнати црви, олигохете и амфиподи [203]. Такође, за КБД је такође утврђено да је донекле токсичан за заједнице макробескичмењака и зоопланктона како у умереним тако и у тропским пределима. Међутим, генерално гледано, амазонски макробескичмењаци су показали већу толеранцију на излагање КБД него слични организми у умереној клими. Слично томе, чинило се да су амазонске врсте нешто мање осетљиве од оних у умереним условима, иако је КБД био умерене до ниске токсичности за рибе [204].

Табела 3. Терминологија коришћена за класификацију токсичности [199]

Тип токсичности	Концентрација при којој се токсичност јавља / mg/l
	Акутна
Ниска	>100
Средња	0,1 – 100
Висока	<0,1
	Хронична
Ниска	>10
Средња	0,01 – 10
висока	<0,01

Производи разградње матичног молекула могу имати различите нивое токсичности. Понекад су метаболити лошијих токсиколошких својстава, у односу на почетно једињење, и да је због тога пожељно да процена токсичности деградираног узорка буде испитивана, јер иако је деградирано основно једињење, неки метаболит може бити проблематичан. Поред тога, одређивање резидуалне токсичности производа реакције је неопходно да би се проценила ефикасност фотокаталитичке деградације. Тест ембриотоксичности зебрице (*Danio rerio*) истиче се као одговарајући модел организма међу тест организмима који су коришћени у процени резидуалне токсичности [2,205,206].

3. Експериментални део рада

3.1. Коришћене хемикалије

Током извођења синтеза и тестова, коришћене су следеће хемикалије:

- Титан(IV)-оксид – P25 (смеша 70% анатас и 30% рутил фаза, Degussa)
- Титан(IV)-оксид (рутил фаза: r-TiO₂, Sigma Aldrich)
- Тф-Ме (чистоћа > 95%, Chemical Agrosava)
- Соли: NaCl (Merck), NaNO₃ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Na₂CO₃ (Merck), AgNO₃ (Sigma-Aldrich), Ce(NO₃) × 6 H₂O (Sigma-Aldrich), FeCl₃ × 6 H₂O (Merck), FeSO₄ × 7 H₂O (Zorka), CH₃COONa (Merck), Fe(NO₃)₃ × 9H₂O (Fisher), NH₄VO₃ (Merck), VCl₃ (Sigma Aldrich), Na₂HPO₄ и NaHCO₃ (Merck)
- Растварачи: ксилен (Zorka Pharma), етанол (Carl Roth)
- Базе и остале хемикалије: NaOH (Merck), KOH, 1,10-фенонатролин монохидрат (C₁₂H₈N₂ × H₂O), калијум фериоксалат, 3-карбометоксипропионил хлорид (3-ЦПП), лигнин, епихлорхидрин
- Киселине: оксална киселина (C₂H₂O₄ × 2 H₂O, Merck), H₂SO₄ (Zorka), HCl (Zorka), танинска киселина,
- Дејонизована вода (18,2 МΩ cm на 25°C)
- Трикаин (MS-222, Sigma-Aldrich) и метил целулоза (Sigma-Aldrich),
- Отпадни целулозни папир.

3.2. Коришћени уређаји

За потребе извођења адсорптивних, фотолитичких и фотокаталитичких испитивања, коришћени су следећи уређаји:

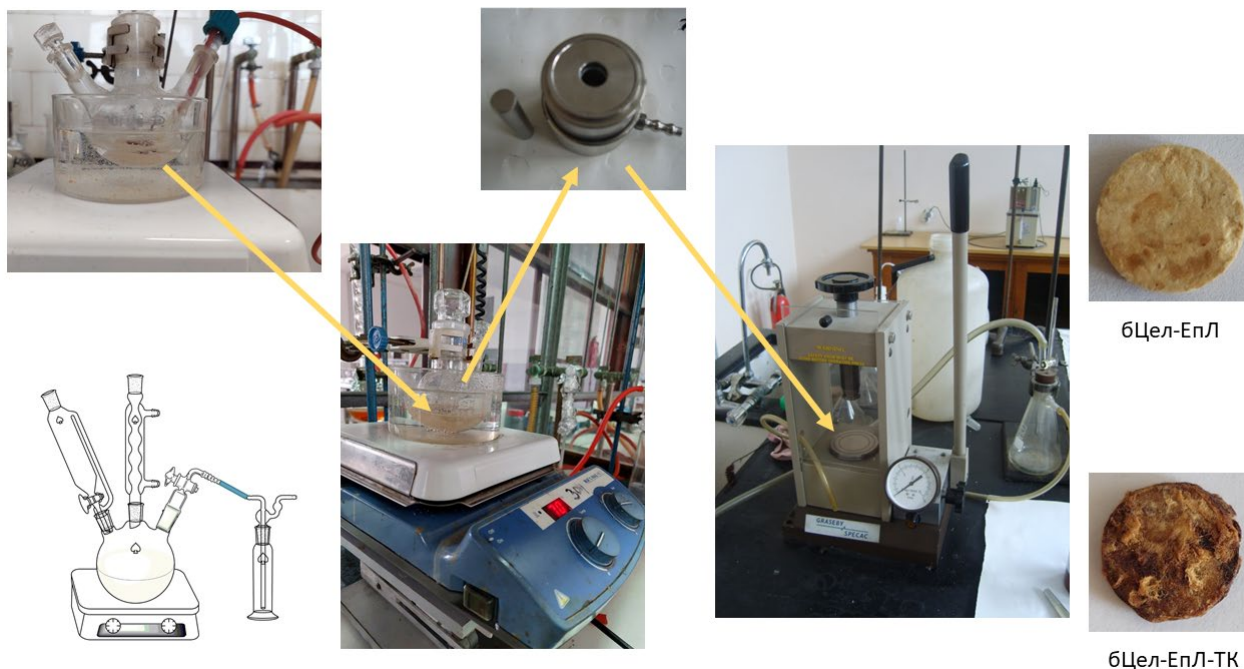
- Магнетна мешалица (C-MAG HS 10, ИКА)
- Лампа (Ultra Vitalux UVA : UVB = 13,6 : 3, Osram)
- UV-Vis спектрометар (Shimadzu 1800)
- Течни хроматограф високих перформанси – HPLC са детектором низа фотодиода (PDA) (Shimadzu Prominence-PDA)
- Течни хроматограф високих перформанси - HPLC (Dionex UltiMate 3000 LC, Thermo Fisher Scientific) куплован са линеарним јонским трапом (LTQ XL, Thermo Fisher Scientific)
- Терморектор (Lovibond RD Thermoreactor 125, Tintometer) и фотометар (Lovibond MD 600 multi-parameter photometer, Tintometer)
- Водено купатило (Thermo Fischer)
- Ултразвучно купатило (Bandelin Sonorex)

3.3. Синтезе мембрана

Постојећа технологија добијања целулозних мембрана [207] је даље унапређена тако што је мембрани повећан садржај еколошки прихватљивијих компонената. Комерцијални Прекурсор 3-ЦПЦ је замењен синтетски добијеним етилсукцинил-хлоридом (ЕСХ) из леулинске киселине, уз малу промену литературног поступка добијања [208,209]. Овај прекурсор је произведен сложеним процесом у три корака који је започео са леулинском киселином, њеним превођењем у анхидрид сукцинске киселине, а потом даљом трансформацијом у ЕСХ [208,209].

Даље, добијене су две мембране, прва модификацијом отпадног целулозног папира (бЦел) ЕСХ и епокси лигнином (ЕпЛ) (бЦел-ЕпЛ) и као и ЕСХ, ЕпЛ и танинском киселином (ТК) као додатним умреживачем (бЦел-ЕпЛ-ТК) (слика 10.). Користећи ГЛИМО силан за стварање епокси-модификоване целулозе, заједно са епокси лигнином и аминоксидом модификованом целулозом, добијен је материјал бЦел-ЕпЛ, од кога је даље формирана мембрана. Поред тога, ТК је коришћена на начин сличан оном који је детаљно описан у раду Перендије и сар.за производњу мембране бЦел-ЕпЛ-ТК [207]. Након синтезе материјала, под дејством калупа и вакуумске пресе, добијене су мембране у облику дискова. Ова два типа мембрана су даље коришћене као медијуми за предконцентровање у почетном кораку уклањања Тф-Ме.

Циљ развијања целулозних мембрана је унапређење фотокаталитичке перформансе и смањење запремине реактора, односно развој технологије адсорпције како би се концентрација Тф-Ме повећала са 0,05 на 5 или 10 mg/l. На овај начин фиксна улагања (опрема) и оперативни трошкови могу бити значајно смањени.



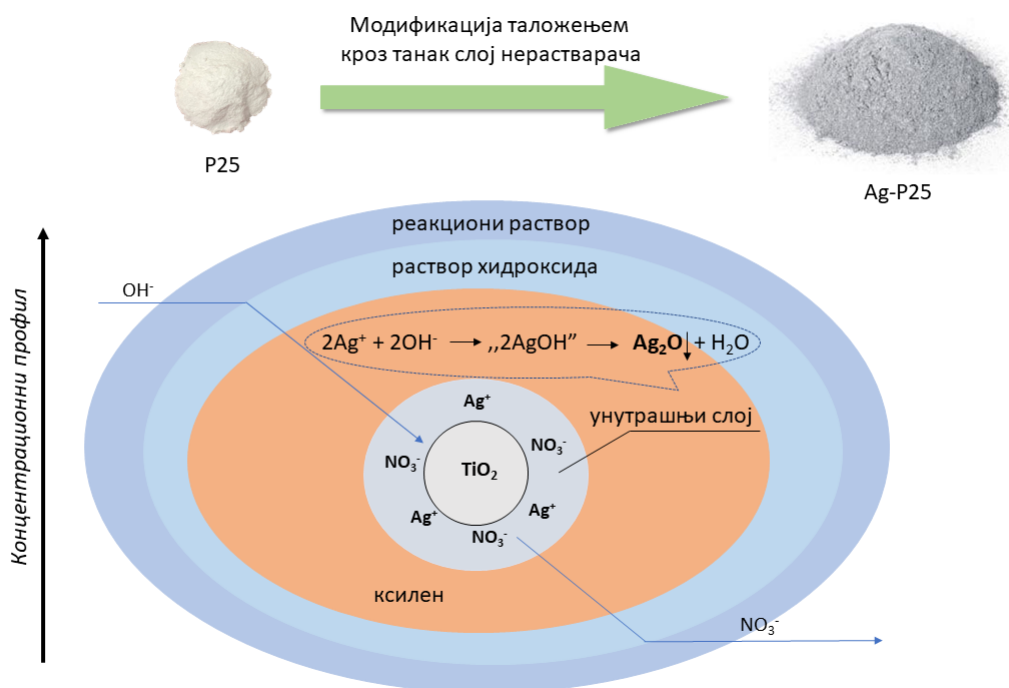
Слика 10. Шема апаратуре и поступци у синтези мембрана

3.4. Синтезе декорисаних фотокатализатора

3.4.1. Добијање Ag-P25

За синтезу Ag-P25 коришћена је метода копреципитације кроз слој нерастварача (слика 11.). Па тако, 5 g почетног TiO₂ P25 и 3 ml концентрованог воденог раствора AgNO₃ су заједно спојени у реакционом балону и мешани, уз додавање 30 ml ксилена. Реакциони суд је потом потопљен у ултразвучно купатило током 10 min, ради уједначеног разливања раствора по целој запремини.

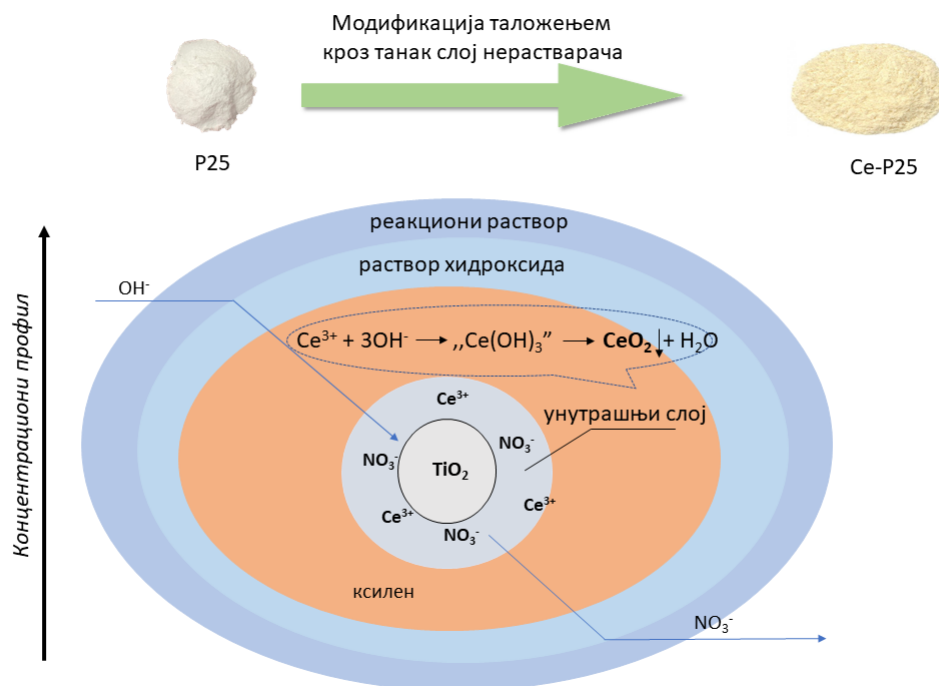
У следећој фази, у систем је укапано 0,6 ml воденог раствора NaOH уз мешање при малој брзини (100 обр/min) током 1 h на собној температури. Да би се уклонио било који заостали реактант или растварач, добијени материјал је центрифугиран, а затим испран етанолом и дејонизованом водом. Коначно, добијени производ је сушен у инертној средини 6 h на 70°C.



Слика 11. Поједностављена шема формирања сребро-оксида на наночестицама TiO₂

3.4.2. Добијање Ce-P25

Добијање катализатора Ce-P25 је изведено у двостепеној реакцији (слика 12.). У реакционој посуди, 5 g TiO₂ P25 је помешано са 3,5 ml воденог раствора Ce(NO₃)₃×6H₂O следећи сличан поступак изведен у синтези Ag-P25, додавањем 1,33 ml воденог раствора NaOH уз мешање при малој брзини (100 обр/min) и загревање на 80°C током 2 h. Добијени производ је филтриран, испран са доста воде, смештен у тигл и пребачен у ретортну пећ загрејану на 350°C и жарен током 4 h.



Слика 12. Поједностављена шема формирања церијум-оксида на наночестицама TiO₂

3.5. Синтезе композитних фотокатализатора

3.5.1. Синтеза FeVO₄/r-TiO₂

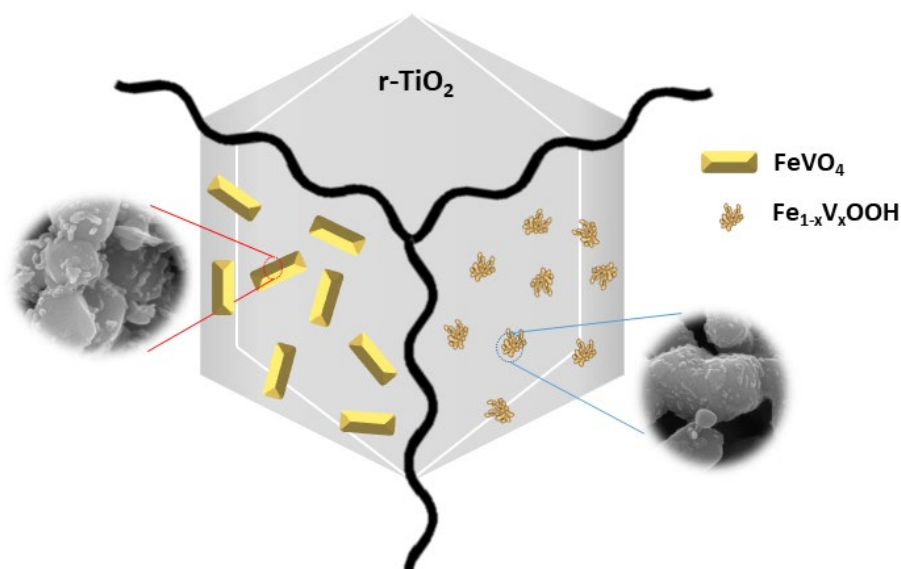
У стакленом суду опремљеним повратним кондензатором, термометром и уводником за ваздух, додато је 2,00 g r-TiO₂, 0,0753 g NH₄VO₃ и 4,00 ml дејонизоване воде. Припремљена пастозна суспензија је прекривена са 12,00 ml ксилена и загревана на 70°C током 1 h.

Након тога, 2 ml раствора Fe(NO₃)₃ × 9H₂O је додато у капима у раствор из претходног корака и потом загревано на 70°C током 1 h без мешања. Након тога, добијени композит (слика 13.) је испран дејонизованом водом и етанолом (2 пута), центрифугиран и сушен 6 h. У последњем кораку, композит је жарен на 520°C током 4 h.

3.5.2. Синтеза Fe_{1-x}V_xOOH/r-TiO₂

Прах комерцијалног r-TiO₂ (2,00 g) и 10,00 ml ксилена су додати у стаклени реакциони суд. Затим је у систем додат водени раствор од 0,7503 g VCl₃ и 0,4289 g Fe(NO₃)₃ × 9H₂O заједно са 2,50 ml дејонизоване воде. Раствор је мешан 1 h на 70°C.

После 1 h, додато је 1,5 ml 15 M раствора КОН уз мешање током наредних 1 h. Припремљени раствор је чуван у мраку 15 дана да би се добиле честице мањег пречника (за разлику од 48 дана према Швертману (Schwertman) и Корнелу (Cornell) [210]. На крају, ускладиштени производ (слика 13.) је испран етанолом и дејонизованом водом до негативне реакције хлорида и сушен 2 h на 60°C.



Слика 13. Поједностављена шема формирања $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$

3.6. Структурна карактеризација добијених материјала

Инфрацрвена спектроскопија са Фурије-трансформацијом (FTIR) је коришћена за идентификацију функционалних група које су биле присутне у катализаторима. У ову сврху је коришћен спектрометар Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific) са ослабљеном укупном рефлексијом. Сваки спектар је сниман у опсегу од 4000 и 400 cm^{-1} .

Анализа дифракције рендгенских зрака на праху (XRPD) изведена је коришћењем рендгенског дифрактометра на праху Philips 1050 са Ni-filtered Cu K α зрачењем ($\lambda = 0,154178\text{ nm}$). Подаци о узорцима узети су у интервалима од 2θ углава, у распону од 10° до 80° .

Специфична површина узорка је одређивана помоћу Брунауер-Емет-Телер (БЕТ) методе, анализом линеарног дела изотерми адсорпције азота. За одређивање изотерме адсорпције-десорпције азота коришћен је ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation). Узорак је дегазиран под ниским притиском седам сати на 100°C . При $p/p_0 = 0,98$ дата је укупна запремина пора (V_{tot}). Из десорпционе гране изотерме, запремина мезопора је одређена методом Барета-Џојнера-Халенде (БЦХ).

Коришћењем поља емисионе скенирајуће електронске микроскопије (SEM) JSM 7001F (Jeol) у комбинацији са спектрометријом дисперзије енергије (EDS) Xplore 15 (Oxford Instruments) при 20 kV и трансмисионе електронске микроскопије (TEM) са FEI Talos F200X микроскопом који ради на 200 kV, одређени су облик површине и величина честица Ag-P25 и Ce-P25. Поред тога, да би се испитао хемијски састав узорка, EDS који је био повезан на високорезолуциони TEM (VR-TEM). TEM може да ради у STEM режиму тамног поља добијена нееластичним расипањем електрона под великим угловима (HAADF). Енергија забрањеног прелаза и друге карактеристике апсорбовања светлости направљених фотокатализатора су одређене коришћењем спектроскопије дифузне рефлексије (DRS) са интегрисаном сфером (Shimadzu UV-Vis UV-2600). Спектри су снимљени у опсегу таласних дужина од 200–800 nm.

За одређивање параметра $F(R)$ коришћена је једначина 10:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (10)$$

где је R рефлексија, а $F(R)$ такозвана реемисија или Кубелка-Мунк (Kubelka-Munk) функција, описује како је Кубелка-Мунк трансформација посматране рефлексије примењена на УЉ-Вид дифузне спектре рефлексије TiO_2 -материјала. График $[F(R)hv]^{1/2}$ у односу на енергију фотона ($h\nu$) (Таук (Таус) график), где пресек тангенте на x -осу даје $E_{\text{зп}}$ вредности за индиректну дозвољену транзицију, коришћен је за процену енергије појасног размака узорака.

3.7. Адсорпција (предконцентрисање) загађујуће материје из раствора

3.7.1. Тестови адсорпције

У експериментима адсорпције, за мешање раствора коришћена је магнетна мешалица са грејањем. Адсорбенти бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК су постављани у систем у масама 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 и 10 mg. Комбиновани су са 10 ml стандардног раствора Тф-Ме који садржи 15 mg/l (почетна концентрација, C_i). Није било подешавања рН вредности раствора Тф-Ме.

Три температуре на којима су спроведени тестови адсорпције биле су 25, 35 и 45°C. За обраду експерименталних података коришћена је средња вредност три понављања. Период контакта се кретао од 5 до 90 min за студију кинетике адсорпције. Користећи једначину 11, израчунат је капацитет адсорпције.

$$q = \left[\frac{(C_i - C_f)}{m} \right] \times V \quad (11)$$

где су: q – капацитет уклањања,
 C_i – почетна концентрација Тф-Ме,
 C_f – коначна концентрација Тф-Ме,
 m – маса адсорбента,
 V – запремина раствора.

Ефикасност уклањања ($R\%$) је израчуната коришћењем следеће једначине.

$$R(\%) = \left[\frac{C_i - C_e}{C_i} \right] \times 100 \quad (12)$$

где је: C_e тренутна концентрација Тф-Ме у раствору.

3.7.2. Изотерме

Различите изотермне једначине коришћене су при прорачунима и описивању адсорпције у фази равнотеже. Нелинеарни облици Ленгмира (Langmuir), Фројндлиха (Freundlich), Тјомкина (Temkin) и Дабинин-Радушкевича (Dubinin-Radushkevich) су приказани у табели 4. Ови модели треба да омогуће вредносно одређивање квантитета адсорпције.

Табела 4. Изотермне адсорпционе једначине

Изотерма	Нелинеарни облик	Број једначине	Навод
Ленгмир	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(13)	[211]
Фројндлих	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(14)	[212]
Тјомкин	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	(15)	[213]
Дабинин-Радушкевич	$q_e = q_m \exp \beta (RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2$	(16)	[214]

У једначини 13., капацитет адсорпције (mg/g) је представљен са q_m , док се Ленгмирове константа K_L односи на афинитет адсорпције у l/mg. Ленгмиров модел представља најидеалнији модел адсорпције у једном слоју, при једнаким брзинама одигравања адсорпције и десорпције. Равнотежна концентрација јона (mol/l) је представљена са C_e , а број адсорбованих јона пестицида по јединици масе бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК адсорбента у равнотежи (mol/g) је означен са q_e .

Интензитет адсорпције је дефинисан параметром Фројндлиховог интензитета, $1/n$, а Фројндлихова константа K_F (mol¹⁻ⁿlⁿ/g) представља апроксимацију капацитета адсорпције у равнотежи (једначина 14). Овај модел има за претпоставку хетерогености површине употребљених адсорбената (n – мера неуређености). Подела између две фазе је независна од концентрације када је $n = 1$. Нормална адсорпција је означена са $1/n < 1$, док је кооперативна адсорпција приказана са $1/n > 1$.

Тјомкинова изотерма (једначина 15) подразумева линијско умањење вредности енталпије током процеса предконцентрације. Код овог модела треба узети да је распоред адсорпционих места на површини уједначен. Константе b (J/mol) - Тјомкинова константа и K_T (l/mg): константа Тјомкинове изотерме ближе одређују овај модел.

Дабинин–Радушкевичев модел може се употребити код микропорозних сорбената (једначина 16). Потребно је претпоставити да су интеракције између површине сорбента и селектованог адсорбата физичке природе. Вредност константе β (mol²/J²) указује на адсорпциону енергију.

3.7.3. Кинетика адсорције

Детерминисању брзине одигравања процеса адсорбовања посматраног једињења за активне локације на површини адсорбента треба да помогну кинетички закони. У табели 5. су приказани најпознатији модели адсорпције примењених у овом раду (једначине 17-19).

Табела 5. Једначине кинетичких модела

Модел	Нелинерани облик	Број једначине	Навод
ПП	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(17)	[213]
ПД	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	(18)	[215]
Д	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	(19)	[216]

Поред тога, процес адсорпције карактеришу и модели дифузије. Они треба ближе да објасне транспорт масе приликом посматраног процеса. Неколико дифузионих модела: Вебер-Морис (Weber-Morris) (ВМ), Дунвалд-Вагнер (Dünwald-Wagner) (ДВ) и дифузиони модел хомогене чврсте фазе (Homogenous. Surface Diffusion Model) (ХЧФ) коришћено је за предвиђање процеса дифузије и одређивање ограничавајућег корака адсорпције (табела 6., једначине 20-22).

Табела 6. Једначине дифузионих модела

Модел	Нелинерани облик	Број једначине	Навод
ВМ	$q_t = k\sqrt{t} + C$	20	[217]
ДВ	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	21	[218]
ХЧФ	$\frac{q_t}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[\frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right]$	22	[219]

Користећи Аренијусову (Arrhenius) формулу (једначина 23), одређена је енергија активације:

$$k' = k_0 \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (23)$$

где су: k' – адсорпциона константа псеудо-другог реда,
 k_0 – температурно независан фактор,
 E_a – активациона енергија,
 R – (8,314 J/mol K) универзална гасна константа.

Енергија активације се може израчунати коришћењем праве са нагибом од $-E_a/R$ када се црта крива $\ln K'$ у односу на $1/T$, према једначини 23.

Информације о енергетским потребама за превазилажење најспоријег корака адсорпције и преовлађујућег механизма адсорпције могу се добити цртањем вредности логаритама имконстанти ПДР брзине, k_2 , (резултати добијени при кинетичким испитивањима на 25°C) у односу на $1/T$ (добијене линеаризацијом, једначина 24) [220].

$$k_2 = Ae^{-(E_a/RT)} \quad (24)$$

3.7.4. Термодинамика адсорпције

Применом Вант-Хофових (van 't Hoff) једначина може се одредити термодинамичко понашање система. Промене енталпије (ΔH^\ominus), Гибсове (Gibbs) слободне енергије (ΔG^\ominus) и ентропије (ΔS^\ominus) израчунате су помоћу следећих једначина [213,221]:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_L \quad (25)$$

$$\ln K_L = -\Delta H^\ominus/RT + \Delta S^\ominus/R \quad (26)$$

где су: T – температура (K),
 K_L – бездимензиона Ленгмирова константа.

На основу израчунатих вредности ових параметара могуће је утврдити уређеност посматраног система (ΔS^\ominus), спонтаност одигравања адсорпционих интеракција (ΔG^\ominus), као и меру настајања или раскидања веза између конституената система (ΔH^\ominus).

3.7.5. Адсорпција у колони

Применом различитих модела, могуће је прорачунати параметре адсорпције у проточним системима. Синтетисане мембране су постављене ветикално у стаклену колону са синерованим филтером и славином на дну. Након постављања пуњења, кроз колону је пропуштена прво дестилована вода, а након тога и раствор Тф-Ме при различитим протоцима. Узорци су прикупљани на дну и подрвгавани даљим мерењима концентрација.

Први модел јесте Бохар-Адамсов (Bohart-Adams) модел (једначина 27) [222]. Овај модел се обично примењује на динамичке промене током адсорпције:

$$C_0/C = 1 / [1 + \exp[k_{BA}(N_0 Z/F - C_0 t)]] \quad (27)$$

где су: k_{BA} – Бохар-Адамсова константа,
 N_0 – време потребно за пробој 50% адсорбата,
 Z – висина пакованог слоја у колони,
 F – брзина (однос протока и површина попречног пресека колоне),
 t – време пробоја или узорковања.

Вероватноћа достизања тачке пробоја адсорбата и шанса за смањење адсорпције за сваки молекул адсорбата чине основу Јун-Нелсоновог (Yoon-Nelson) модела (једначина 28) [223]:

$$C_0/C = 1/1 + \exp[k_{YN}(\theta - t)] \quad (28)$$

где су: k_{YN} – Јун-Нелсонова константа,
 θ – време достизања засићења адсорбента.

Трећи модел јесте Кларков (Clark) модел (једначина 29) [224]:

$$C/C_0 = \left(1/1 + A \exp(-rt)\right)^{1/n-1} \quad (29)$$

где су A и r Кларкови параметри,
 n – Фројндлихов број.

Једначина 30, коју су предложили Сонтхајмер (Sonthheimer) и сар., може се користити за количине третиране воде по укупној запремини пакованог слоја колоне (BV_{MAX}) [225]:

$$BV_{MAX} = (q_i * \rho_{BED} * 1000)/C_i \quad (30)$$

где су: ρ_{BED} – густина пакованог слоја
 $(\rho_{BED} \approx 0,67 \text{ g/ml бЦел-ЕпЛ и } \rho_{BED} \approx 0,73 \text{ g/ml бЦел-ЕпЛ-ТК}).$

Тестови адсорпције у колони су рађени при следећим условима система: $C_{Тф-Ме} = 15,0 \text{ mg/l}$; $m_{бЦел-ЕпЛ} = 0,4875 \text{ g}$; $m_{бЦел-ЕпЛ-ТК} = 0,5025 \text{ g}$; $t = 25^\circ\text{C}$; $pH = 5,5$; $BV = 0,75 \text{ ml}$.

3.7.6. Десорпција полутанга

Након процеса адсорпције у колони, засићене мембране су изложене дејству десорпционог средства, при истим процесним условима као и током предконцентрације. У циљу регенерације материјала, коришћен је раствор NaOH.

Једначина 31 је коришћена за одређивање ефикасности регенерације (%RE) адсорбената.

$$(\% RE) = \frac{q_r}{q_0} \times 100 \quad (31)$$

где су q_0 и q_r – адсорпциони капацитети пре и након корака десорпције, редно.

Ефикасност десорпције се изражава као проценат количине адсорбованог полутанта подељен са количином десорбованог полутанта по јединици масе адсорбента.

3.7.7. Биодеградабилност мембрана

Да би се додатно демонстрирала одрживост целог процеса и еколошка прихватљивост произведених адсорптивних материјала, спроведени су тестови биоразградивости на коришћеним мембранама након процеса десорпције Тф-Ме. Искоришћени адсорбенти су састављени заједно са пољопривредним угаром у Петријевим посудама.

Узорци су постављени, а затим посматрани у тамној комори на амбијенталним условима. Два пута недељно, кап по кап додавана је вода да би се одржао садржај влаге у земљишту. Након тога, узорци су вађени из Петријевих посуда у унапред одређеним интервалима, очишћени од земље, остављени да се осуше и потом мерени на аналитичкој ваги. При томе су и фотографисани, како би се и визуелно пратиле промене у материјалима.

3.7.8. Квантно хемијски прорачуни

Да би се израчунале енергије интеракције између Тф-Ме молекула и три структурне јединице бЦел-ЕпЛ-ТК адсорбента, креирана је следећа процедура. Одређене су енталпије везивања за интеракцију Тф-Ме са бЦел-ЕпЛ-ТК узимајући у обзир три различите јединице у материјалу: лигнин, танинска киселина и аминоксидификована целулоза (бЦел- NH_2 , такође познат као бЦел-ДЕТА), због високог нивоа сложености у структури адсорбента. Оригинале структуре лигнина, танинске киселине и Тф-Ме су преузете из *PubChem*-а, а сва једињења су моделована у својим неутралним облицима. Коришћењем ди-етилен-три-амина (ДЕТА), 6 ОН група у целулози су естерификоване да би се добио 4- оксобутаноат-естар и затим трансформисане у амид. Целулоза је представљена као олигомер целулотетрозе.

Након коришћења поља силе *MMFF94s* за производњу конформера најниже енергије за прве 3Д структуре [226], семиемпиријски РМ7 квантно хемијски приступ [227] је коришћен за пречишћавање структура. За симулацију ефеката солватације воде коришћен је COSMO модел [228].

Коришћен је подразумевани приступ оптимизације претраге за молекуларно спајање у AutoDock Vina 1.3 [229] како би били одређени начини везивања између Тф-Ме и структурних компоненти адсорбента. Почетна претпоставка била је да су три макромолекула рецептори: бЦел, лигнин и танинска киселина. Коришћено је „слепо” спајање, са исцрпношћу постављеном на 100, да би се добило пет могућности везивања Тф-Ме за сваки макромолекул. Даља израчунавања су обављена на месту са најбољим афинитетом везивања. РМ7 приступ је затим коришћен за прецизирање геометрије комплекса Тф-Ме/адсорбента. Енталпија везивања (ΔH) је рачуната на следећи начин (једначина 32):

$$\Delta H = H_{\text{Тф-Ме-адсорбент}} - H_{\text{Тф-Ме}} - H_{\text{адсорбент}} \quad (32)$$

Користећи AMSTView, електростатички потенцијали молекула су приказани након што су израчунати у ADF-у. Електронске густине су одређене на нивоу теоријских прорачуна

V3LYP/6-31+G(d,p)//PM7. За симулације спајања и визуелизацију Тф-Ме/адсорбент комплекса, Vega ZZ 3.2.2 је коришћен као графички кориснички интерфејс [230,231]. Спроведени су ДФТ прорачуни на нивоу V3LYP/6-31+G(d,p), а Хиршфилдова (Hirschfield) партиција је коришћена за израчунавање Фукуијевих (Fukui) функција као локалних дескриптора реактивности [232].

3.8. Тестови озрачивања раствора пестицида

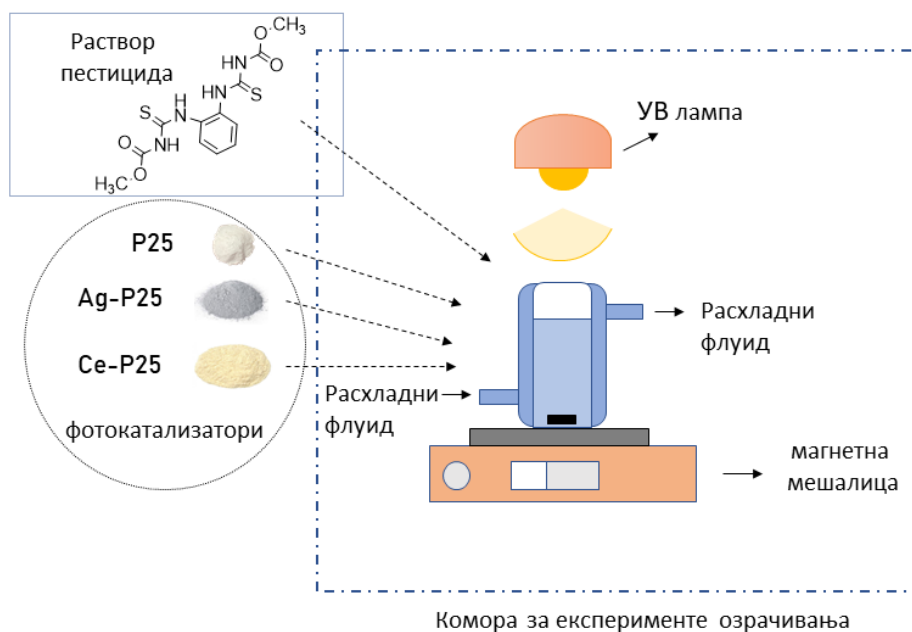
3.8.1. Фотолиза и фотокатализа

Експерименти фотокатализе су спроведени у реактору од кварцног стакла са двоструким зидовима (слика 14.). Osram Ultra Vitalux лампа номиналне снаге 300 W (УЉ-А:УЉ-Б = 13,6:3) је коришћена за озрачивање раствора пестицида.

Мера растворљивости често ограничава почетну количину анализата, што је посебно важно када се ради са веома ниском почетном концентрацијом полутанта. Као резултат тога, почетне концентрације Тф-Ме за фотокаталитичке тестове биле су 5 и 10 mg/l. У првим огледима, у фотокаталитички реактор је додато 150 ml претходно поменутих раствора фунгицида и 0,02 g/l, 0,03 g/l и 0,07 g/l катализатора без подешавања рН вредности (рН = 5,5). Да би се суспензија хомогенизовала, припремљени узорци су мешани на 150 обр/min током 30 min у мраку.

Раствори су затим подвргнути опсегу зрачења од 315–400 nm. Реактор је непрекидно хлађен током озрачивања како би се спречило неконтролисано загревање третираних раствора. Утврђено је да је идеално растојање између фотокаталитичког реактора и извора светлости 200 mm променом размака између њих. До испаравања је дошло када се извор светлости приближио јер течност расхладног омотача реактора није могла на одговарајући начин да охлади раствор. Насупрот томе, мањи проценат деградације је примећен на већим растојањима лампи. У задатим временским интервалима, узорковано је 3,0 ml раствора, пропуштено кроз филтере са величином пора 0,22 μm и измерено коришћењем УЉ спектрофотометрије.

Слично, да би се утврдио садржај пестицида, добијена је запремина узорка од 0,01 ml и убризгана у HPLC систем опремљен УЉ-Вид детектором. Свако мерење је извршено три пута. Фотолитички тест је спроведен на исти начин као и сваки други фотокаталитички тест, са изузетком употребе катализатора.



Слика 14. Реакторски систем за фотолитичка и фотокаталитичка испитивања [129]

3.8.2. Кинетика фотокатализе

Као и за реакције предконцентрације, тако је важно и за фотокаталитичке реакције одредити параметре који ближе одређују кинетику процеса. Најчешће примењивани једначина јесте Ленгмир-Хиншелвудов (Langmuir-Hinshelwood) модел [233]. Његовим упрошћењем добијају се једначине 33 и 34, коришћењене у овом раду:

$$\ln(c/c_0) = kt \quad (33)$$

$$c = c_0 e^{-k*t} \quad (34)$$

где су: C_0 и C – концентрације анализита који се посматра на почетку и у одређеном тренутку, редом;

t – време

k – константа брзине псеудо-првог реда.

Полувреме реакције је још један параметар који прецизније карактерише реакције псеудо првог реда. Може се израчунати на следећи начин:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (35)$$

3.8.3. Мерење квантног приноса

Мерење квантног приноса сматрано је мерилом ефикасности проучаваних процеса озрачивања. Из тог разлога, синтетисан је $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ као хемијски актинометар [234]. Да би се израчунао број фотона апсорбованих у посматраној запремини у јединици времена, употребљен је овај актинометар. Након добијања калибрационе криве мешањем раствора фенантролина, натријум-ацетата и сумпорне киселине, прешло се на озрачивање припремљеног фотолита (смеша $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ и раствора 1N H_2SO_4 и дејонизоване воде). Озрачивање је вршено на исти начин као и сваки фотокаталитички тест. По завршетку реакционог времена, припремани су раствори по процедури описаној у раду Томашевић и сар. зарад даљих прорачуна квантних приноса реакција [234].

3.8.4. Стабилност катализатора

Завршна фаза истраживања укључивала је испитивање стабилности и могућности вишециклусне употребе катализатора. После сваког теста фотодеградације, катализатор је испиран три пута по 10 min са 100 ml дејонизоване воде и потом сушен 8 h на 40°C. Након сваког циклуса употребе је бележена ефикасност.

3.9. Аналитичка мерења

Концентрација Тф-Ме је одређена у адсорпционим и фотокаталитичким експериментима коришћењем УЉ спектрофотометра (Spectrophotometer 1800, Shimadzu) и HPLC (Shimadzu Prominence-PDA) опремљеног са Zorbax Eclipse XDB-C18 250 x 4.6 mm (i.d.) x 5 μm колоном (елуент меша 25% метанола, 25% ацетонитрила и 50% воде). HPLC (Dionex UltiMate 3000, Thermo Fisher Scientific) у комбинацији са масеним спектрометром са јонским трапом (MS) (LTQ XL, Thermo Fisher Scientific) опремљен са електроспреј јонизатором који ради у позитивном режиму за праћење деградационих производа Тф-Ме.

За анализе, коришћена је колона дужине 10 cm, унутрашњег пречника 2,1 mm и величине честица колоне 2,6 μm са масеним спектрометром LTQ XL који је радио применом електроспреј јонизације (ESI). Пошто производи фотодеградације представљају фрагменте од родитељског молекула (Тф-Ме) у веома ниским концентрацијама, употреба такве методе је неопходна. Софтверски пакет Xcalibur Ver. 3.0 је коришћен за обраду података.

3.10. Праћење еколошког притиска

Додатна мера за праћење ефикасности процеса разлагања током времена су вредности ХПК. ХПК је кисеонични еквивалент органске материје присутне у 1 l воде, тј. маса кисеоника која је еквивалентна утрошеном дихромату за разградњу органске материје (mg O₂/l).

У процесу мерења су била два корака:

- 1) Употреба комерцијалне кивете са растворима сумпорне киселине, жива(II)-сулфата, сребро(I)-сулфата и калијум-дихромата, уз додавање 1 ml раствора Тф-Ме и 1 ml дејонизоване воде;
- 2) Загревање кивета 2 h сата на 150°C. Вредност ХПК узорака пестицида је одређена коришћењем вишепараметарског фотометра након што су охлађени.

3.11. Екотоксикологија

3.11.1. Методологија тестова и коришћени организми

Ембриони зебрица добијени су на Институту за пестициде и заштиту животне средине (Србија). Ранији опис узгоја риба и експерименталне поставке може се наћи у [235]. Пре почетка испитивања, 200% стандардни тест медијум (1:1) је коришћен за разблаживање 10 mg/l Тф-Ме (почетно: Тф-Ме₀, делимично: Тф-Ме_{1/2}, и потпуно деградирано: Тф-Ме₁). Овај раствор представља највећу испитивану концентрацију (5 mg/l). Добијени раствор је затим даље разблажен стандардним медијумом до коначног опсега концентрација (0,625 – 5 mg/l, фактор разблажења 2) [236].

Јединице мере за све концентрације су mg ас Тф-Ме/l стандардног медијума за испитивање. рН (7,7 - 8,0) и растворени кисеоник (> 95%) су измерени пре почетка испитивања. Експерименти су постављени у три понављања, док је контролна група постављена у шест понављања. Експерименти су изведени у судовима за кристализацију (80 ml), у сваки суд је додато 40 ml одговарајућег раствора и по двадесет ембриона. Коришћена је статичка експозиција, а експерименти су трајали до 120 h након оплодње ембриона (енг. hpf- hours post fertilisation). Сваки експеримент је спроведен у три одвојене, независне поставке у различито време [237].

3.11.2. Процена токсичности

Користећи стереомикроскоп, смртност и тератогеност (све девијације од нормалног развоја) бележене су сваког дана. У фази развоја ембриона 22 hpf утицај на развој мотонеурона утврђиван је бројањем спонтаних контракција сваког ембриона (током 2 min),. У истој развојној фази бележена је и појава ембриона који заостају у развоју (ембриони чији развој касни најмање 4 h) и израчуната је учесталост појављивања овог ефекта. Откуцаји срца 48 hpf ембриона су посматрани директно у трајању од 20 s.

Сваки дан је забележена стопа изваљивања (почевши од 48 hpf) и израчунат је проценат изваљивања за сваки посмастрани временски период. На крају периода излагања (120 hpf) сви ембриони су анестезирани (150 mg/l MS-222), постављени бочно и фотографисани (OLYMPUS). Такође, ембриони су прегледано и појава едема (перикардијална, жуманчана

кеса и око) и деформације кичме (сколиоза, лордоза и деформитети репа) су забележене. Користећи софтвер CellSens Entry 2.3, измерена је дужина сваке јединке (без репног пераја).

3.11.3. Статистичка обрада података

Коришћењем софтверског пакета GraphPad Prism ver. 5 извршена је статистичка анализа добијених резултата. Према [235], LC_{50} и EC_{50} су одређене преко дозно зависне криве нелинеарне логаритамске регресије (на основу измерених концентрација), а једнофакторска анализа варијансе (ANOVA) примењена је за поређење ефеката између контролне групе и третмана за дужину, срчани ритам и спонтане контракције репа. Када је урвђено да разлике постоје, као пост-тест за поређење група коришћен је Dunnet тест. За утврђивање разлика у смртности и тератогеним ефектима између третмана и контролне групе, употребљен је χ^2 квадрат тест (Фишеров егзактни) На крају, за утврђивање тератогеног потенцијала испитиваних узорака Тф-Ме, из односа средње ефективне и леталне смртне концентрације израчунат је индекс тератогености, према једначини 36:

$$ИТ = \frac{EC_{50}}{LC_{50}} \quad (36)$$

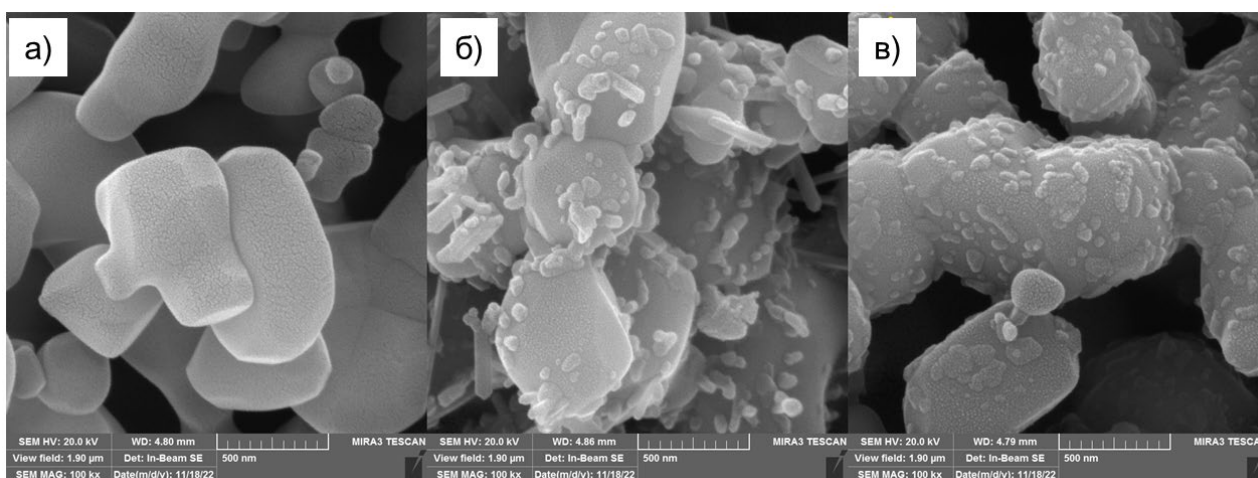
где је: ТИ – индекс тератогености, EC_{50} средња ефективна концентрација за развојне деформације код 120 hpf ембриона, и LC_{50} средња смртна концентрација након 120 часовне изложености растворима Тф-Ме.

4. Резултати

4.1. Резултати експерименталних испитивања композитних фотокатализатора на бази рутилног TiO_2 (r- TiO_2)

4.1.1. Структурна испитивања катализатора

Испитивање морфологије површине, хемијског и фазног састава синтетисаних материјала доприноси бољем разумевању активности катализатора. На слици 15. приказани су снимци електронске микроскопије почетног и синтетисаних фотокатализатора.



Слика 15. SEM снимци: а) r- TiO_2 , б) $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и в) $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$

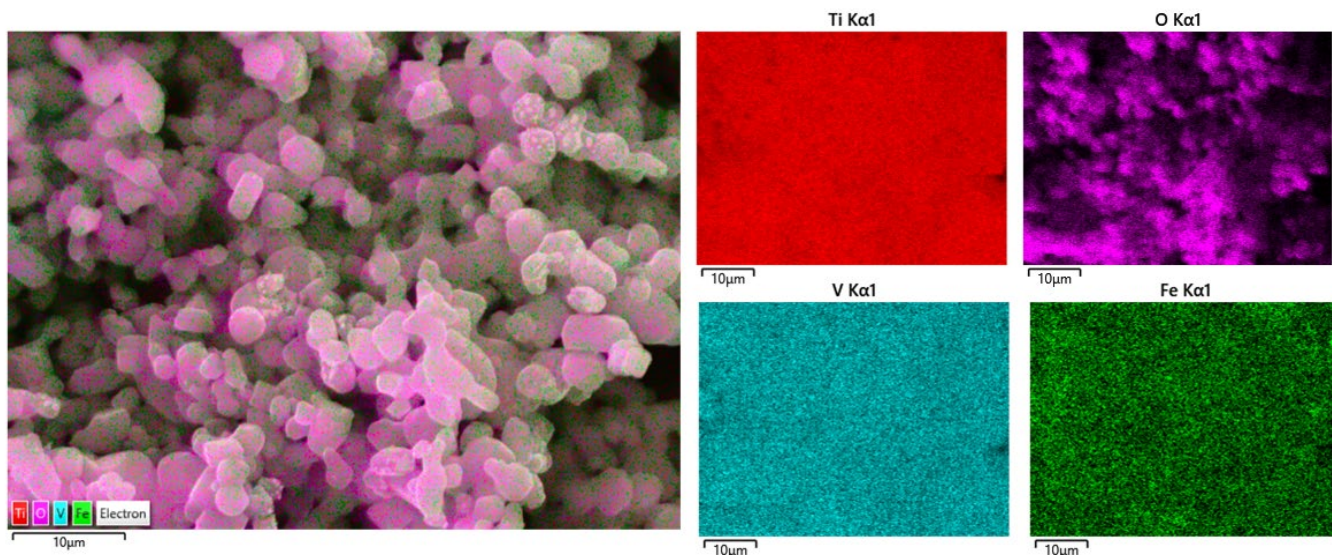
Основни материјал од кога су сачињени катализатори јесте рутилна фаза TiO_2 (слика 15а.). Честице r- TiO_2 су неравномерног облика и глатке површине. Резултати анализе величине честица су у сагласности са подацима произвођача, према коме је највећа дужина честица око 5 μm , а најмањи пречник честица је приближно 0,5 μm .

Услед таложења честица FeVO_4 на површини r- TiO_2 , дошло је до декорисања површине полазног материјала. Тиме је добијен модификовани композитни материјал $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ (слика 15б.). Већина честица железно-ванадата су или као коарцевисане наночестице, са кубичним страницама $\sim 50 \text{ nm}$, или у облику штапића, димензија дужина \times пречник = 200 $\text{nm} \times 50 \text{ nm}$ [154,238]. Приликом одређивања специфичне површине (СП) применом БЕТ технике, добијене су следеће вредности 1,70 m^2/g за $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$, што је незнатно повећање са 0,54 m^2/g за r- TiO_2 због присуства тих честица. Ово се може објаснити високим налегањем слојева честица, чиме је адсорпција гаса коришћеног за одређивање СП била јако мала.

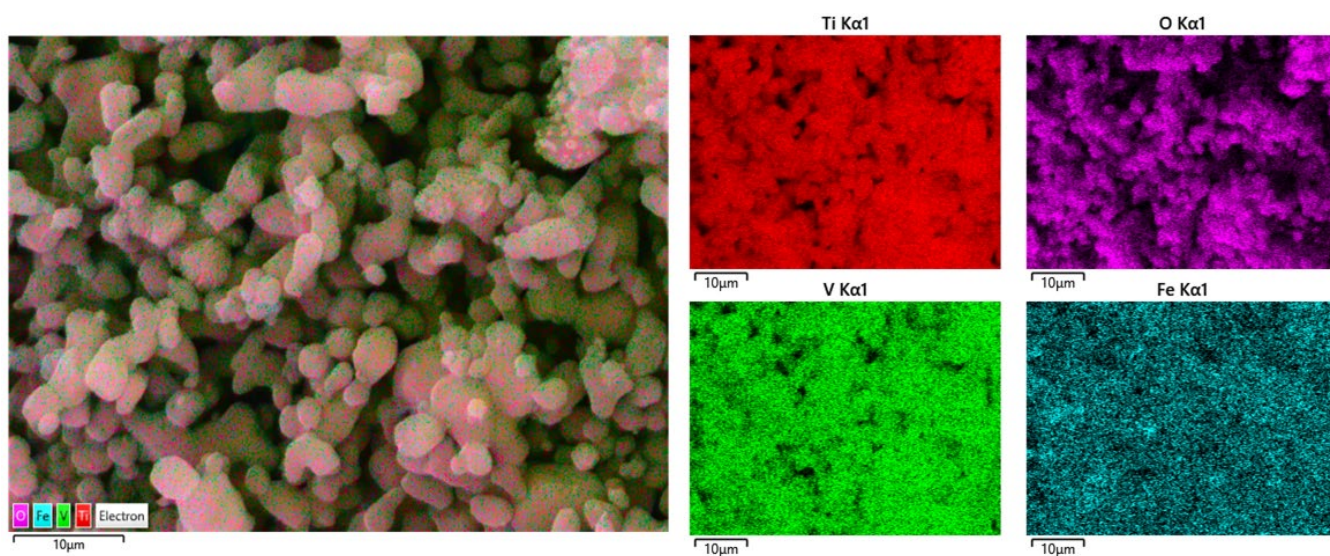
Слика 15в. показује да површина полазног узорка садржи ванадијум-супституисани гетит ($\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}$). За разлику од честица FeVO_4 које поседују штапићаст облик, честице $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}$ поседују облик пахуљица или богиња уз равномерну дистрибуцију по површини r- TiO_2 . Дужина депонованих честица ишла је до 200 nm , док је распон пречника честица 50 nm за појединачне честице до 250 nm за велике љуспице. Према доступној

литератури, произведене честице оксихидроксида са другим прелазним металима имају сличан облик [239,240]. СП $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}$ -модификованог материјала износила је $1,82 \text{ m}^2/\text{g}$. Мала СП се може објаснити сличном појавом као и у случају депоновања FeVO_4 .

Поред скенирајуће микроскопије, примењена је и техника EDS са циљем одређивања хемијског састава добијених честица фотокатализатора. Површинско мапирање синтетисаних материјала приказано је на сликама 16. и 17.



Слика 16. Мапирање површине $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$



Слика 17. Мапирање површине $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$

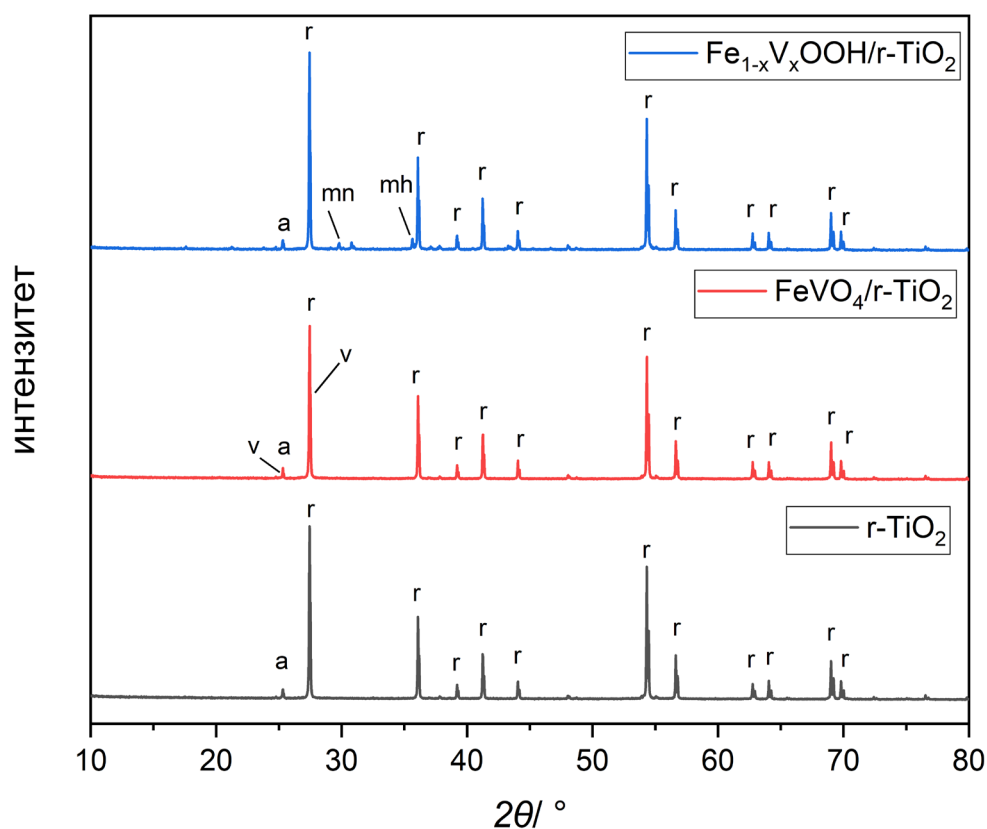
Захваљујући примени EDS, доказано је присуство четири елемента на површинама произведених фотокатализатора. Различите количине кисеоника, титана, жезла и ванадијума улазе у хемијски састав оба материјала. Табела 7. показује дефинисане уделе елемената.

Табела 7. Масени удели елемената у добијеним катализаторима

Катализатор	Ti (%)	O (%)	Fe (%)	V (%)
FeVO ₄ /r-TiO ₂	32,11	66,64	0,79	0,47
Fe _{1-x} V _x OOH/r-TiO ₂	32,41	66,35	1,06	0,19

Расподела елемената приказаних на сликама 16. и 17. и табели 7. показује да је таложење наночестица на површини TiO₂ било успешно. Прорачуни су потврдили да су, а на основу скенираних слика 10. и 11., депоноване количине FeVO₄ и Fe_{1-x}V_xOOH биле 5,14 мас. % и 4,27 мас. %, редом.

На слици 18. приказани су фазни састави произведених фотокатализатора и комерцијалног материјала.

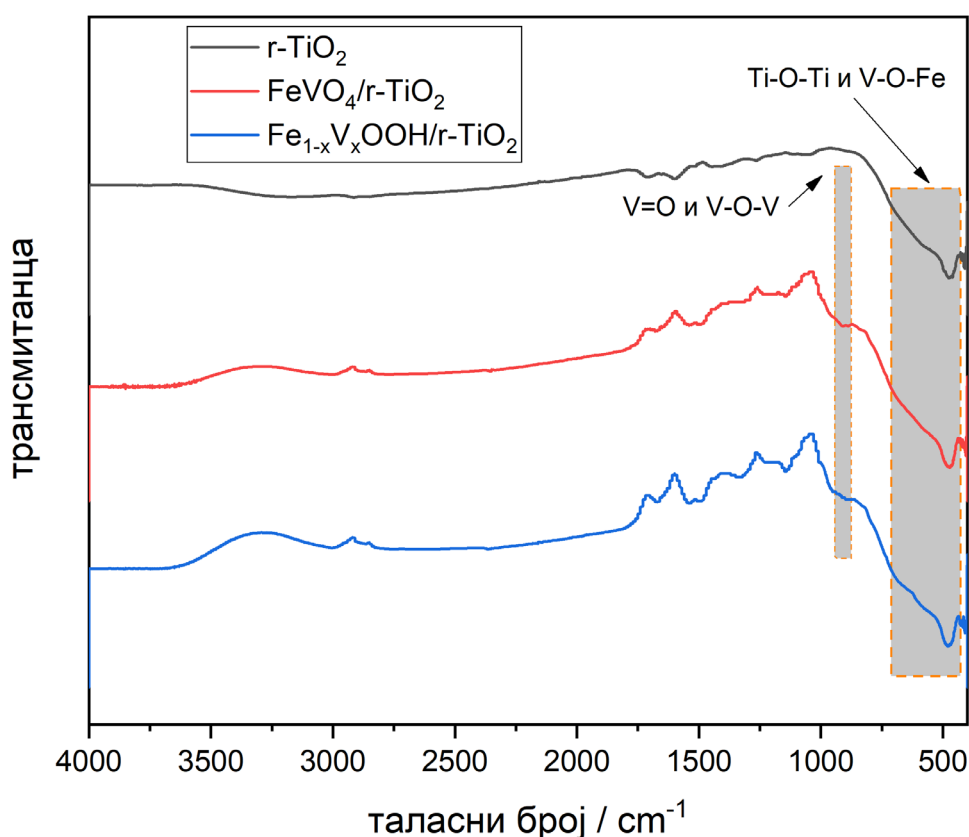


Слика 18. Фазни састав узорка Fe_{1-x}V_xOOH/r-TiO₂, FeVO₄/r-TiO₂ и r-TiO₂; *a* = анатас, *mn* = магнетит, *mh* = магхемит и *v* = желез(III)-ванадат

Са изузетком мале количине анатас фазе, где је најистакнутији пик на $25,3^\circ$, (ПДФ бр. 01-086-1157), основни материјал се првенствено састоји од честица TiO_2 рутилне фазе. То је доказано на основу уочених пикова на $27,4$; $36,1$; $39,2$; $41,2$; $44,0$; $54,3$; $56,6$; $62,8$; $64,0$; $69,0$ и $69,8^\circ$ (ПДФ бр. 03-065-0191). Ови пикови су присутни и у синтетисаним и у почетном материјалу. Додатни дифракциони пикови се могу наћи код материјала $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$ на $35,6^\circ$, што је повезано са магхемитом (ПДФ бр. 01-089-5892), док је $29,7^\circ$ повезан са магнетитом (ПДФ бр. 01-089-0951). Пик на $30,8^\circ$ потиче од занемаљивог присуства брукита (ПДФ бр. 01-076-1934) [241].

Додатни пикови на $25,0$ и $27,7^\circ$ који припадају FeVO_4 (ПДФ бр. 00-038-1372) [242] присутни су у $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ узорку. Ови пикови се преклапају са најинтензивнијим пиковима анатас и рутилне фазе, редно, те је њихов интензитет умањен [243].

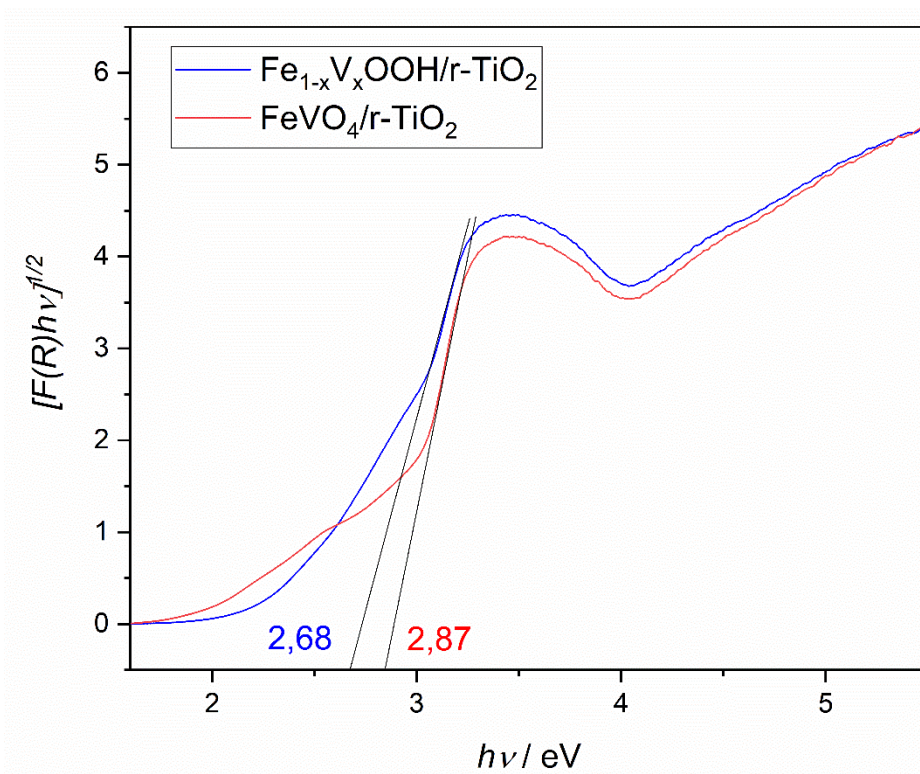
Слика 19. приказује FTIR спектре честица $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$, $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$ и r-TiO_2 .



Слика 19. FTIR спектри of r-TiO_2 , $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$

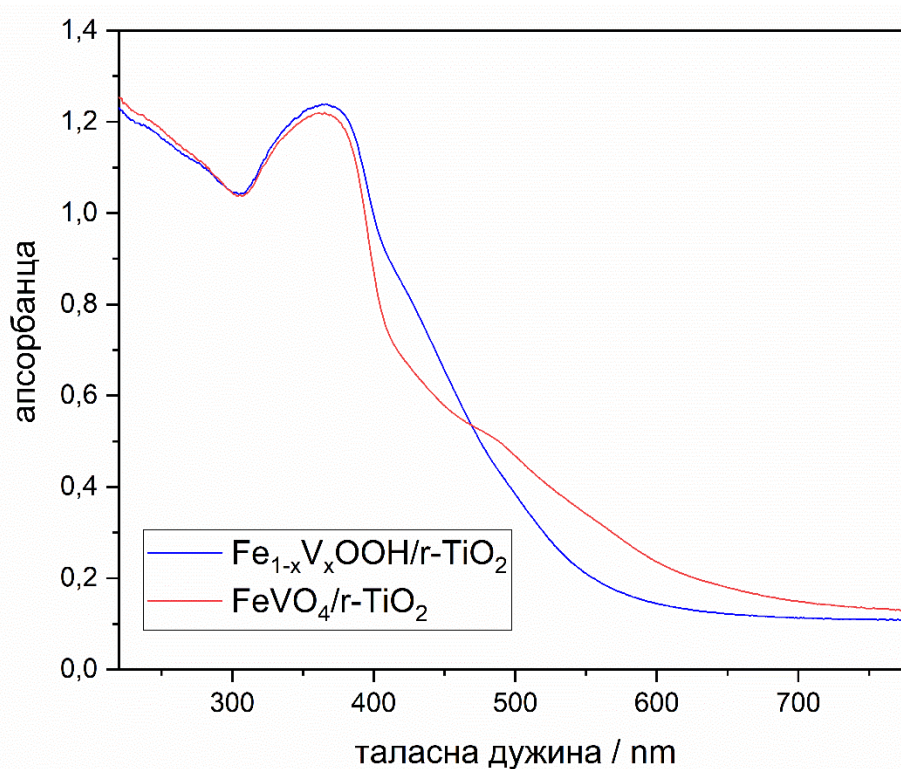
У односу на спектар стартног материјала, FTIR техником је откривено неколико нових пикова. Широки пик у области таласних бројева од 930 до 890 cm^{-1} приписан је растезању ванадил ($\text{V}=\text{O}$) веза и спрегнутих вибрација $\text{V}=\text{O}$ и V-O-V код оба синтетисана катализатора, редом [242]. Пик који показује истезање V-O-Fe се преклапао са јаким вибрацијама Ti-O везе у r-TiO_2 [242]. Деформационе вибрације V-O-V заједно са истезањем Fe-O веза показане су пиком који се налази на 505 cm^{-1} [244]. Применом ове технике потврђене су промене функционалности на површини фотокатализатора, што је била још једна потврда успешности поступака њиховог добијања.

Постизање смањене енергије појасне зоне ($E_{зп}$) је један од најважнијих критеријума за побољшање фотокаталитичке активности. На тај начин се поспешује прелазак електрона из ВЗ у ПЗ, чиме се значајно унапређују перформансе самог процеса фотокатализе. Количина депонованих FeVO_4 и $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}$ (~5 мас.%) и интеракције између честичних фаза унутар катализатора изазивају промене у електронској конфигурацији материјала. Сlike 20. и 21. приказују Таук и DRS графике за два синтетизована материјала. Цртањем графика $(F(R)/hv)^n$ у односу на hv , где R представља рефлексију, $F(R)$ реемисију или Кубелка-Мунк функцију, а $n = 1/2$, могу се прецизно одредити $E_{зп}$ вредности.



Слика 20. Таук график за $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$

За $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$, $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и r-TiO_2 , добијене енергије забрањеног појаса су приказане у растућем редоследу: 2,68, 2,87 и 3,03 eV, редом. Израчунате $E_{зп}$ вредности показују да је количина енергије потребна за побуђивање e^- смањена када су депоноване честице присутне на површинама микрочестица рутила ($\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$ и $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$) [245]. Као последица смањења вредности $E_{зп}$, индукован је интензиван површински прелаз $h_{ВЗ}^+/e_{ПЗ}^-$ у хетероспојним фотокатализаторима. Овај ефекат скраћује време потребно за разградњу и узрокује брже стварање оксидативних врста, доприносећи еколошкој прихватљивости и оправданости примене фотооксидативних третмана.



Слика 21. DRS график за FeVO₄/ r-TiO₂ и Fe_{1-x}V_xOOH/r-TiO₂

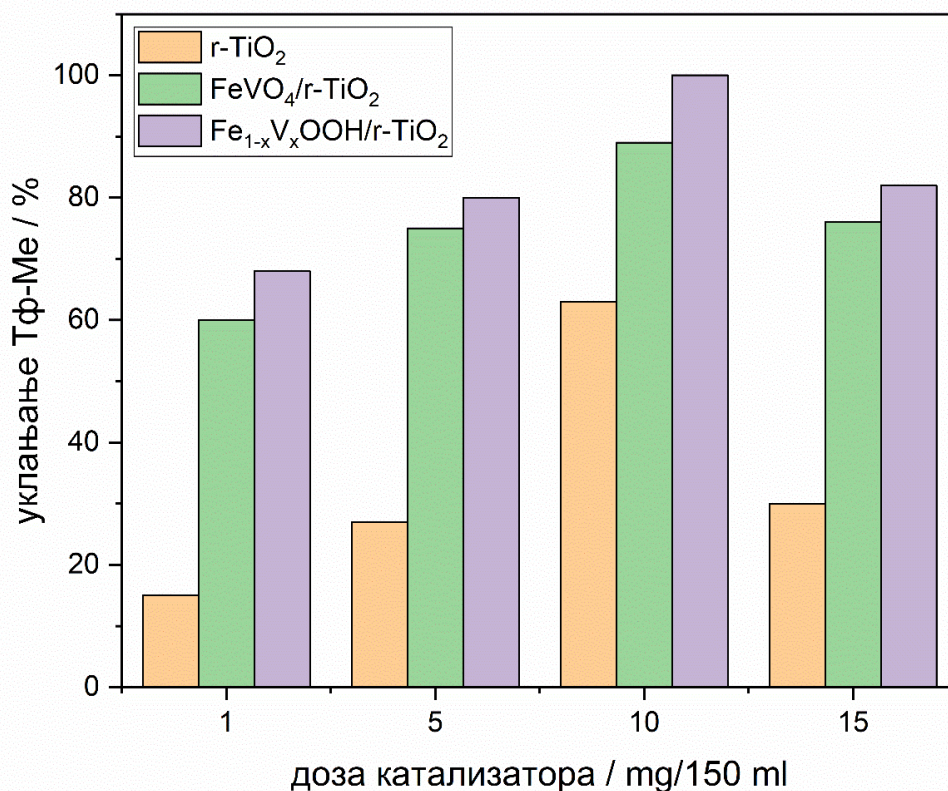
4.1.2. Фотокаталитичка испитивања

Да би се одређена метода уопште могла применити на нивоу пилот постројења, њени параметри морају бити темељно испитани. У даљем тексту биће приказани резултати из спроведених фотокаталитичких тестова битних у овој области инжењерства. Параметри који се могу варирати јесу количина фотокатализатора, почетна концентрација, број обртаја мешалице, парцијални притисак, интензитет и тип зрачења, удаљеност извора зрачења од посматраног раствора итд.

4.1.2.1. Утицај масе катализатора

Важно је имати на уму да већа маса примењеног катализатора не значи нужно побољшане перформансе у систему који се посматра. Другим речима, фотодеградација се не може десити брзином која је задовољавајућа када је присутно врло мало катализатора, јер нема довољно активних центара на површини за производњу парова $h_{\text{ВЗ}}^+$ / $e_{\text{ПЗ}}^-$, или реактивних радикала у раствору који помажу у деградацији струје полутанта. Са друге стране, катализатор који се користи у вишку може изазвати коагулацију и таложење и тиме смањити изводљивост процеса. Наиме, висока концентрација катализатора спречава продирање зрачења у суспендовани систем раствора и изабраног катализатора, што смањује ефикасност процеса и неизбежно продужава реакцију.

Слика 22. илуструје како концентрације катализатора утиче на фотокаталитичку ефикасност за одабране катализаторе.

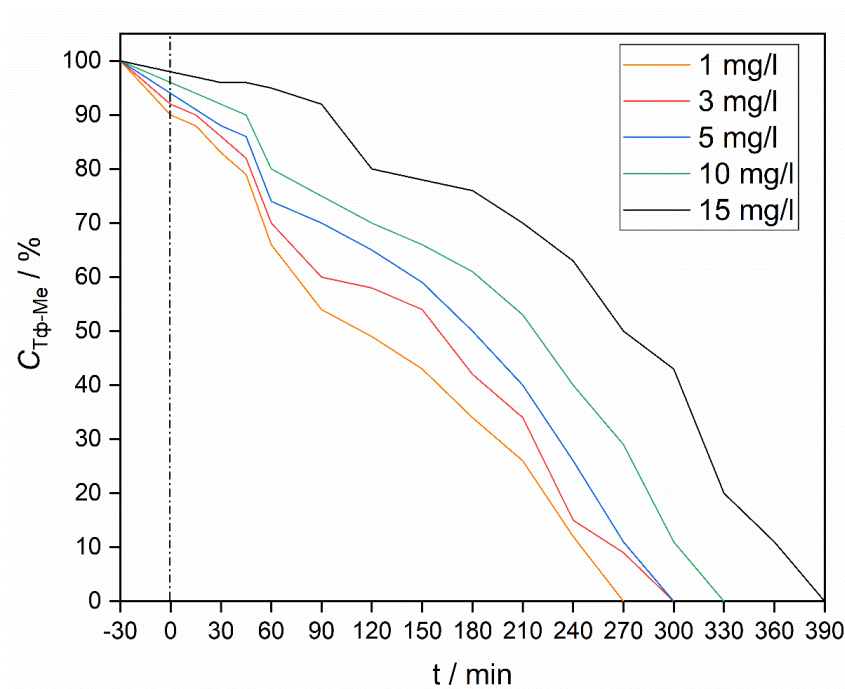


Слика 22. Утицај количине катализатора на ефикасност деградације ($c_{\text{Tф-Ме}} = 5 \text{ mg/l}$, $t = 150 \text{ min}$, 200 обр/min)

Резултати испитивања утицаја концентрације катализатора у систему показали су да је 10 mg/150ml припремљене суспензије (израчуната концентрација катализатора 67 mg/l) дала најбоље резултате (слика 22.). У даљим испитивањима која су уследила, потврђено је да је ова доза катализатора најефикаснија у уклањању Тф-Ме. Па тако, проценат уклањања фунгицида је износио 100% за $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH/r-TiO}_2$, 91% за $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и 64% за r-TiO_2 . Најлошија ефикасност добијена је при најмањој маси катализатора, што је и очекиван резултат (слика 22.), и у складу са литературним подацима [246,247].

4.1.2.2. Утицај концентрације Тф-Ме

Накнадно праћење кинетике реакције је у великој мери помогло одређивању степена интераговања катализатора и Тф-Ме. Почетна концентрација Тф-Ме је друга компонента која директно утиче на брзину процеса. На слици 23. приказан је утицај различитих концентрација на путеве деградације. Максимална почетна концентрације фунгицида одређена је на основу ниске растворљивости Тф-Ме у води ($18,5 \text{ mg/l}$ на 20°C) [248]. Ефикасност деградације прогресивно опада са порастом концентрације у опсегу од 1 до 15 mg/l , што је у складу са претходним испитивањима [129]. Смањен број слободних, фотоактивних региона на површини катализатора за производњу хидроксилних радикала могу објаснити ову појаву.



Слика 23. Утицај почетне концентрације Тф-Ме на ефикасност фотодеградације (при 0,067 g/l r-TiO₂, 200 обр/min)

Након 5 h, системи са почетним концентрацијама од 3 и 5 mg/l су потпуно деградирани [249]. Смањено трајање разградње је такође регистровано при почетној дози Тф-Ме од 1 mg/l. При вишим концентрацијама (10 и 15 mg/l), за постизање истог ефекта били су потребни дужи периоди зрачења. На основу добијених резултата, концентрација 5 mg/l је изабрана за почетну, с обзиром на литературни извор [250], у коме је доказано присуство фунгицида дуж обале реке.

Табела 8. приказује израчунате вредности полувремена ($t_{1/2}$) и константе брзине реакције (k) за разградњу Тф-Ме при различитим почетним концентрацијама.

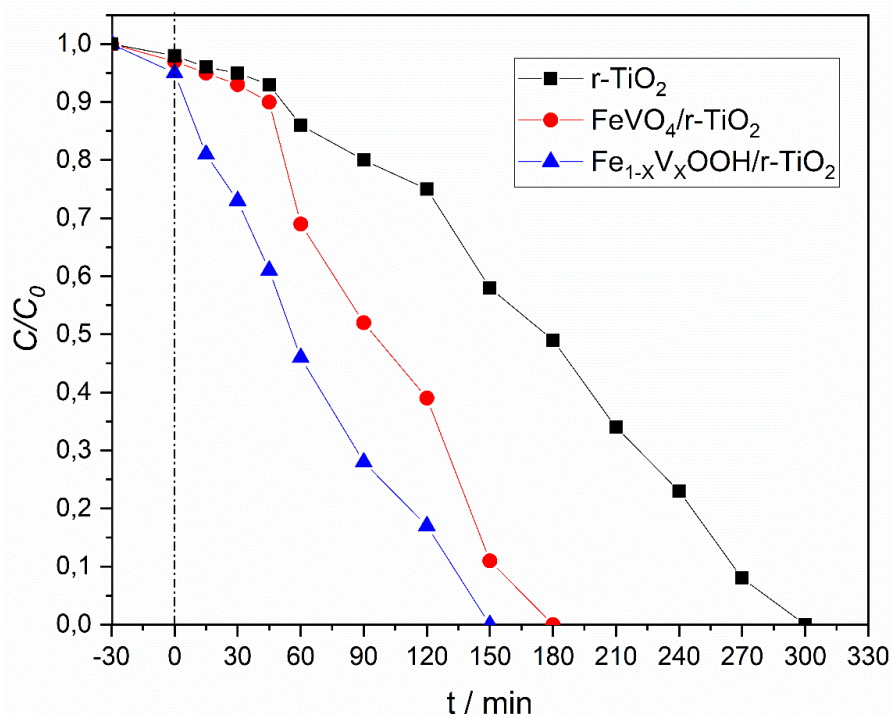
Табела 8. Кинетички параметри процеса деградације

Тф-Ме, mg/l	$k / 10^4 \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$	R^2
1	59,4	117	0,963
3	45,6	152	0,939
5	35,9	193	0,950
10	29,7	233	0,964
15	18,6	273	0,939

Израчунате вредности k и $t_{1/2}$ показују реципрочну зависност од садржаја Тф-Ме. Сличне структуре, кинетичке криве за различите концентрације Тф-Ме прате кинетику псеудо-првог реда. Прва фаза реакције (смањење концентрације Тф-Ме за 50%) траје дуже, као што се може приметити из експерименталних налаза. Ово указује на постојаност и перзистентност одабраног фунгицида.

4.1.2.3. Поређење ефикасности

Сврха модификације стартног, комерцијалног катализатора и формирање композитних материјала као фотокатализатора била је да се скрати реакционо време деградације Тф-Ме. Међусобно поређење ефикасности фотокатализатора за деградацију Тф-Ме у воденом раствору под симулираном сунчевом светлошћу приказано је на слици 24.



Слика 24. Деградација Тф-Ме коришћењем r-TiO₂ и синтетисаних фотокатализатора, при раније утврђеним условима

Катализатор модификован са честицама Fe_{1-x}V_xOOH показао је најбоље перформансе, као што се може видети на слици 24. Катализатор r-TiO₂ имао је најмањи капацитет да промовише фотодеградацију, што може потврдити зашто је била потребна даља модификација површине. Чињеница да TiO₂ искључиво апсорбује у УЛЈ региону светлосног зрачења објашњава лошије резултате [251,252]. С друге стране, сунчево зрачење има способност да побуђује молекуле ванадијум-оксида и ванадијум-оксихидоксида. Ово је узрок повећане активности и учених скраћења трајања деградације са фотокатализаторима FeVO₄/r-TiO₂ и Fe_{1-x}V_xOOH/r-TiO₂. Још једно објашњење за побољшање каталитичке способности произведених материјала може бити повећано настајање фотоактивних врста које имају велики значај на фотокаталитичку деградацију.

У табели 9. су дати израчунати параметри k и $t_{1/2}$ код ново синтетисаних материјала.

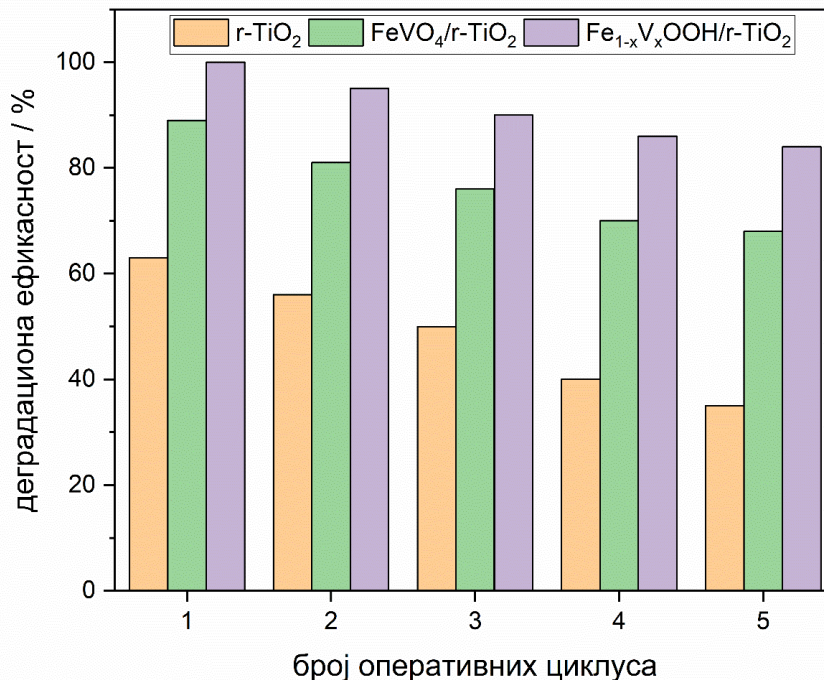
Табела 9. Параметри брзине реакције фотокатализе раствора Тф-Ме

Фотокатализатор	c / mg/l	k / min ⁻¹	$t_{1/2}$ / min
FeVO ₄ /r-TiO ₂	5	0,0189	105
	10	0,0109	180
Fe _{1-x} V _x OOH/r-TiO ₂	5	0,0288	58
	10	0,0130	106

Поређењем резултата из табеле 9., може се још једном видети да су константе брзине реакција готово дупло веће, док су полувремена реакција значајно умањена.

4.1.2.4. Поновна циклична употреба

Слика 25. приказује промене ефикасности комерцијалног и хетероспојних материјала у пет заустопних циклуса који су истражени.



Слика 25. Вишецикласна употреба катализатора уз поређење ефикасности декомпозиције фунгицида ($c_{0(\text{Тф-Ме})} = 5$ mg/l, $c_{\text{kat}} = 0,067$ g/l, сваки циклус је трајао 150 min)

На основу слике 25. види се да се ефикасност примене сва три материјала смањује са временом. Утврђено је да $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ има нешто мањи потенцијал поновне употребе од $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OON}/\text{r-TiO}_2$, при чему r-TiO_2 има најмањи потенцијал. Могуће је да одређена активна места изгубе свој капацитет да производе оксидативне врсте у току наредних циклуса, што би објаснило стални пад деградационе моћи свих материјала. Наиме, узрок може бити незнатно љушћење површинског слоја фотокатализатора услед константних судара честица композита [253]. Неповратна адсорпција свих или неких Тф-Ме продуката распадања на површини катализатора представља још један могући разлог. Капацитет разлагања циљне хемикалије је тако смањен пошто су одређени производи разградње делимично прекривали површину фотокатализатора, умањивши активну површину [254].

4.1.2.5. Хемијска потрошња кисеоника

Један од најважнијих критеријума за одлучивање да ли се отпадна вода може испустити у реципијент је мерење вредности ХПК. У табели 10. приказани су налази ХПК који су постигнути у оптималним условима.

Табела 10. ХПК вредности измерене за раствор Тф-Ме током процеса фотокаталитичке деградације ($c_{\text{Тф-Ме}} = 5 \text{ mg/l}$, $0,067 \text{ g/l Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OON}/\text{r-TiO}_2$)

Време / min	0	30	60	90	120	150	180
ХПК / mg O ₂ /l	1255	1100	1000	830	480	260	100

У складу са кинетиком разградње, нивои измерених ХПК континуирано опадају током периода деградације. Праћење ХПК је неопходно, јер не постоји пропис о максимално дозвољеној концентрацији овог средства у води. За предложено трајање зрачења, почетна вредност је смањена за више од десет пута, што је још једном доказало корисност произведеног композита.

Као што је раније речено, приликом процене целокупног процеса мора се узети у обзир цена материјала на светском тржишту. На могућности практичне примене и одрживост снажно утичу сви трошкови процеса. У табели 11. приказани су трошкови одабраних микро и нанодимензионалних једињења која се користе за производњу фотокатализатора.

Табела 11. Поређење цена компонената за синтезу композитних катализатора [255]

Хемикалија	Цена честица микровеличине / € за 100 g	Цена честица нановеличине / € за 100 g
r, a-TiO ₂	-	316,00
r-TiO ₂	145,00	261,00
a-TiO ₂	32,30	476,00
ZnO	15,50	253,20
CdS	105,20	-
MoS ₂	73,00	2230,00
WO ₃	1180,00	2610,00

Очигледно је да материјали са честицама наноразмера коштају више од оних са честицама микро величине. Ово је примарно оправдање за потенцијалну примену фотокатализатора микровеличине на бази r-TiO₂. Поред тога, TiO₂ у фази рутила је лак избор због својих супериорних перформанси и велике доступности и изобиља у природи. Цена модификованих композита на бази TiO₂ није значајно већа. Следе трошкови помоћних хемикалија: VCl₃ (502 € за 100 g), NH₄VO₃ (240,00 € за 500 g), KOH (30,50 € за 500 g), Fe(NO₃)₃×9H₂O (49,00 € за 100 g). Синтеза нових катализатора може се оправдати имајући у виду да је депонована количина FeVO₄ или Fe_{1-x}V_xOOH до 5 мас.%, такође узимајући у обзир и моларни однос горе наведених реагенаса током процеса производње катализатора.

Да би се додатно унапредио процес разградње Тф-Ме, у наредном поглављу су приказани синтетисани материјали нано величина. Уз то извршена су детаљнија испитивања свих пратећих промена у посматраном систему катализатор/полутант.

4.2. Резултати експерименталних испитивања композитних фотокатализатора на бази P25 TiO₂

4.2.1. Структурна карактеризација фотокатализатора на бази P25

Извршена су детаљна површинска испитивања са циљем ближег одређивања текстурних карактеристика Ag-P25 и Ce-P25. Ови резултати укључују специфичну површину (СП), средњу величину пора (D_m), запремину пора (V_{total}) и запремину мезопора (V_{meso}). У поређењу са комерцијалним TiO₂ P25 (57,4 m²/g), вредности СП код Ag-P25 и Ce-P25 (69,5 и 72,1 m²/g, редом) су значајно веће [256]. Јасно је да наночестице депонованих оксида на површини порозног TiO₂ повећавају СП.

Повећана СП уз побољшање других текстурних карактеристика може довести до већег броја активних места која производе оксидативне врсте и тиме олакшавају разлагање изабраног полутанта.

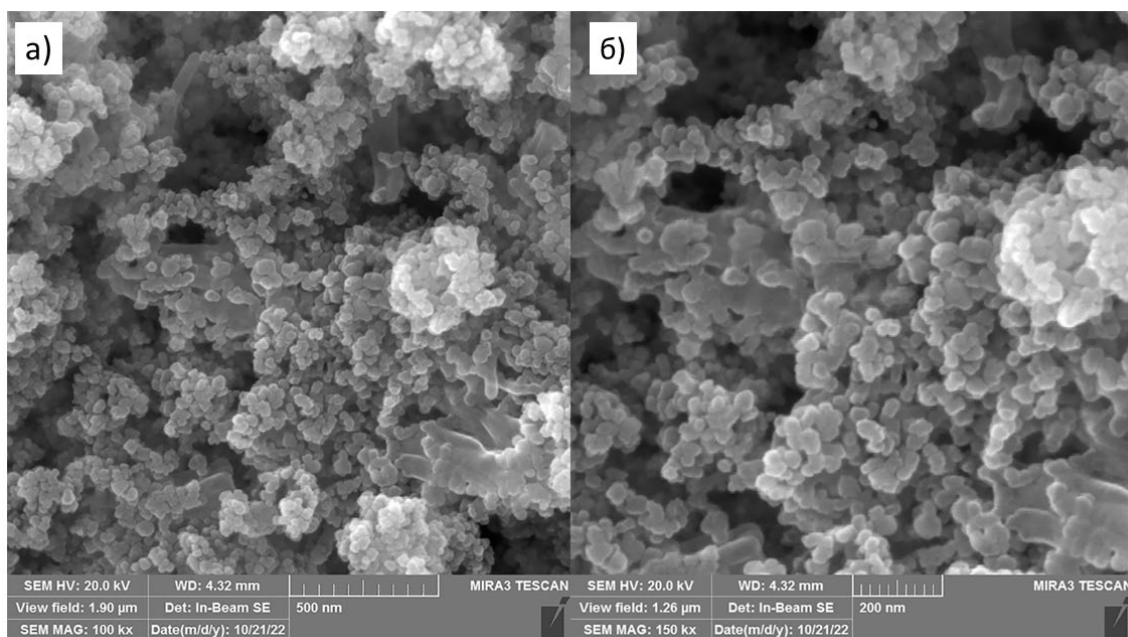
У табели 12. су приказани резултати БЕТ испитивања.

Табела 12. Текстуралне карактеристике Ag-P25 и Ce-P25

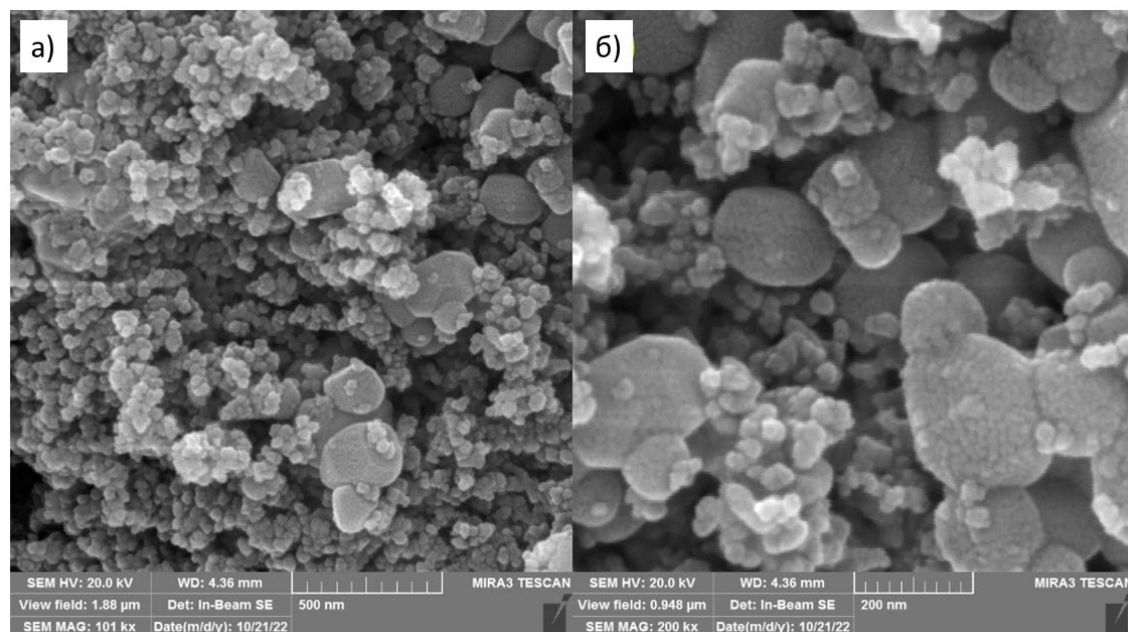
Параметар	Ag-P25	Ce-P25
СП / m ² /g	69,54	72,11
V_{total} / ml/g	0,28	0,29
V_{meso} / ml/g	0,26	0,27
D_m / nm	21,94	22,13

Материјали од којих су сачињена оба катализатора имају типичне мезопорозне структуре [257]. Како је наведено у раду Ђокића и сар. [258], и величина кристала и шупљине међу честицама су повећане због нуклеације и развоја кристала унутар мезопора, као и коацервације наночестица изазване вишком површинске Гибсове енергије.

На сликама 26. и 27. приказани су добијени електронски микрографи који су коришћени за анализу морфологије оба катализатора.



Слика 26. Скенирајући микроснимци Ag-P25



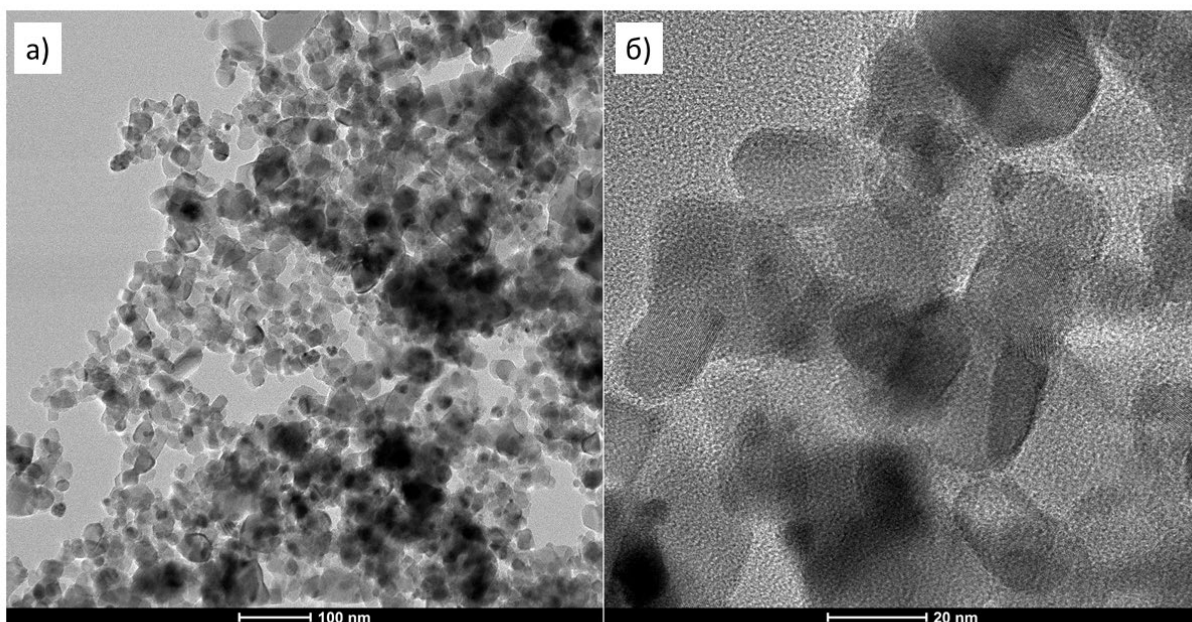
Слика 27. Скенирајући микроснимци Ce-P25

Разнолика кристалографска структура наталожених честица Ag_2O и CeO_2 може се добити коришћењем сличних контролисаних поступака синтезе. Међутим, њихов облик се значајно разликује због њихових различитих механизма кристализације. Оба катализатора су показала широк распон величина зрна, док је фотокатализатор Ce-P25 показао до десет редова веће пречнике. То се може објаснити чињеницом да се Ag_2O прогресивно разлаже на Ag и AgO (једначине 37-39), због чега се пречник честица смањује (до 40 nm, слика 3.), што може одговарати потенцијалној производњи нових фаза једињења сребра.

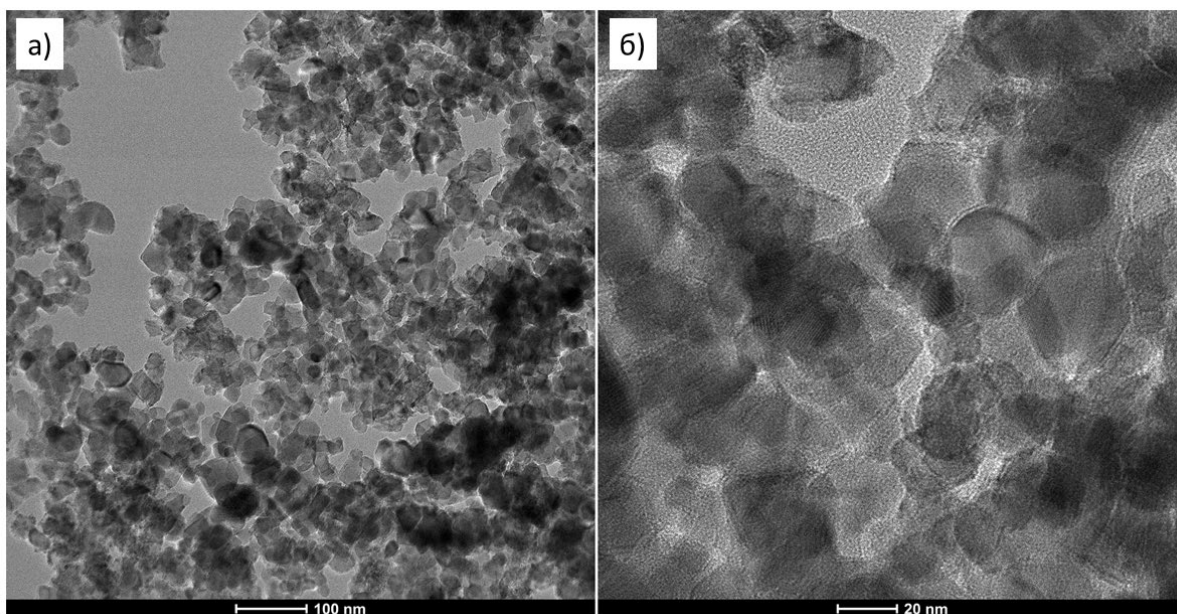




Резултати коришћења VR-ТЕМ технике приказани су на сликама 28. и 29. Пречници депонованих нанокристала, за које је откривено да су између 20 и 35 nm, у складу су са ранијим истраживањима где су коришћени катализатори са сличним структурним карактеристикама [259–261]. Због разлике у влажењу хидрофилне површине TiO₂ P25, употреба система ксилена и дејонизоване воде који се међусобно не мешају, помогла је у стварању танких слојева на површини TiO₂ честица које садрже нитрате сребра и церијума [262]. Производња оксида у целокупном рекационом систему је инхибирана јер се сви процеси таложења оксида одвијају у унутрашњем површинском слоју који се формира преко површине TiO₂.

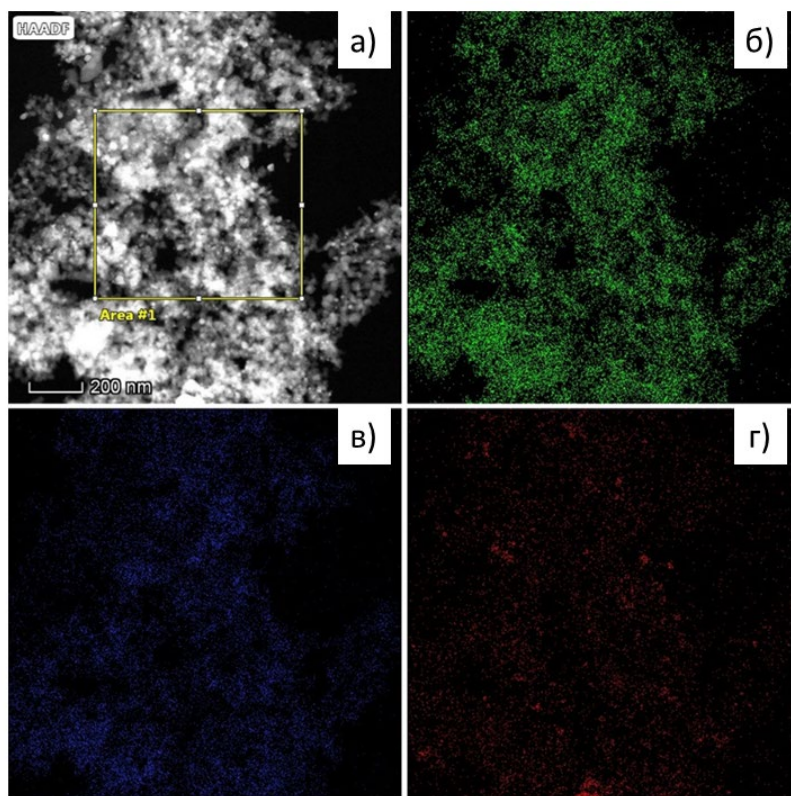


Слика 28. VR-ТЕМ снимци Ag-P25

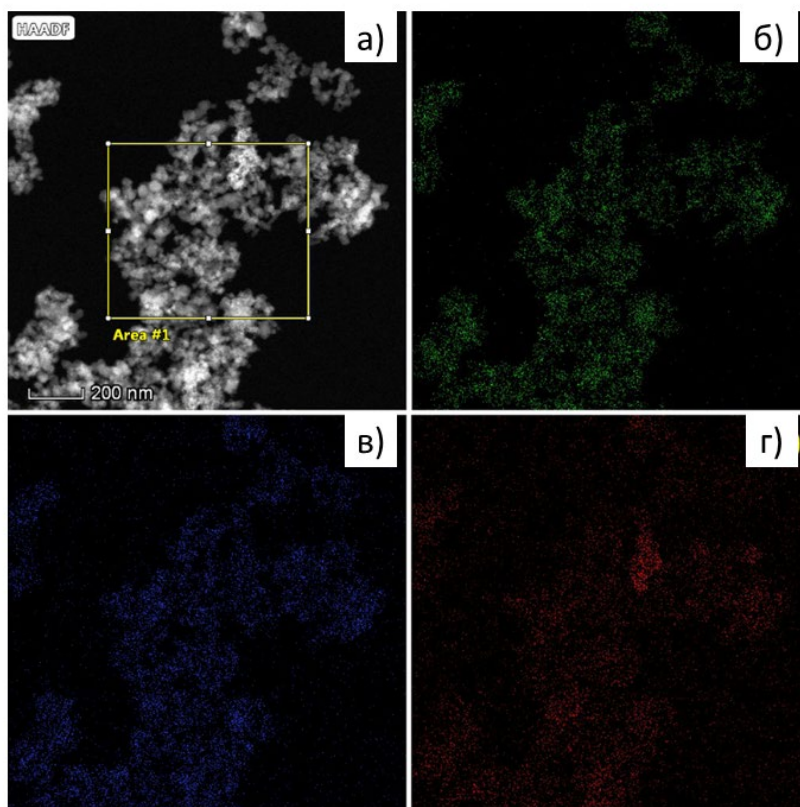


Слика 29. VR-ТЕМ снимци Се-Р25

Следећа инструментална техника за описивање састава материјала јесте HAADF куплован са EDS. На овај начин се обезбеђују неопходни подаци о саставу произведених катализатора, као што су положаји и дистрибуције различитих елемената у узорцима који се проучавају. Сlike 30. и 31. представљају налазе мапирања P25 честица обложених Ag₂O.



Слика 30. Мапирање површине Ag-P25 (б-Ti, в-O и г-Ag)



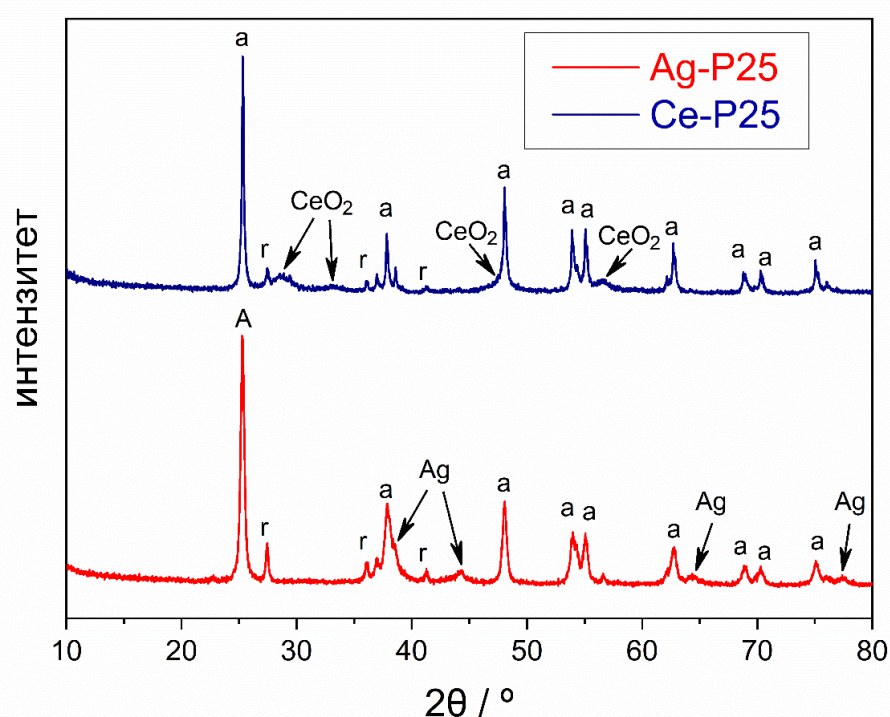
Слика 31. Мапирање површине Se-P25 (б-Ti, в-O и г-Se)

Добијене EDS-НАADF слике потврђују да су наночестице Ag_2O и CeO_2 равномерно депоноване, уграђене и распоређене по површини P25. Повећање броја активних центара која могу фотокаталитички деградирати Тф-Ме требало би да буде резултат овог процеса. Још једном, снимљене микрофотографије демонстрирају сферни облик синтетизованих честица. У табели 13. је приказано да хетероспојеви Ag-P25 (слика 30.) и Ce-P25 (слика 31.) имају 10,16 мас.% сребра и 9,05 мас.% церијума, редом.

Табела 13. Елементарни састав површина фотокатализатора

Ag-P25		Ce-P25	
Елемент	Масени удео / %	Елемент	Масени удео / %
O	38,63	O	39,47
Ti	51,21	Ti	51,48
Ag	10,16	Ce	9,05

Слика 32 приказује XRPD обрасце Ag-P25 и Ce-P25 како су припремљени.



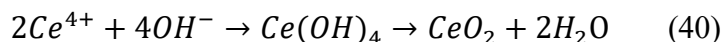
Слика 32. Дифрактограми Ag-P25 и Ce-P25, *a* – анатас, *r* – рутил

Дифракциони пикови на $25,4^\circ$ (101); $37,8^\circ$ (004); $48,0^\circ$ (260); $54,0^\circ$ (105); $55,1^\circ$ (211); $62,7^\circ$ (204); $68,9^\circ$ (116); $70,3^\circ$ (220) и $75,1^\circ$ (215) (ПДФ бр. 01-086-1157) показују да је анатас главна фаза код оба посматрана узорка. Код оба материјала откривено је присуство рутилне

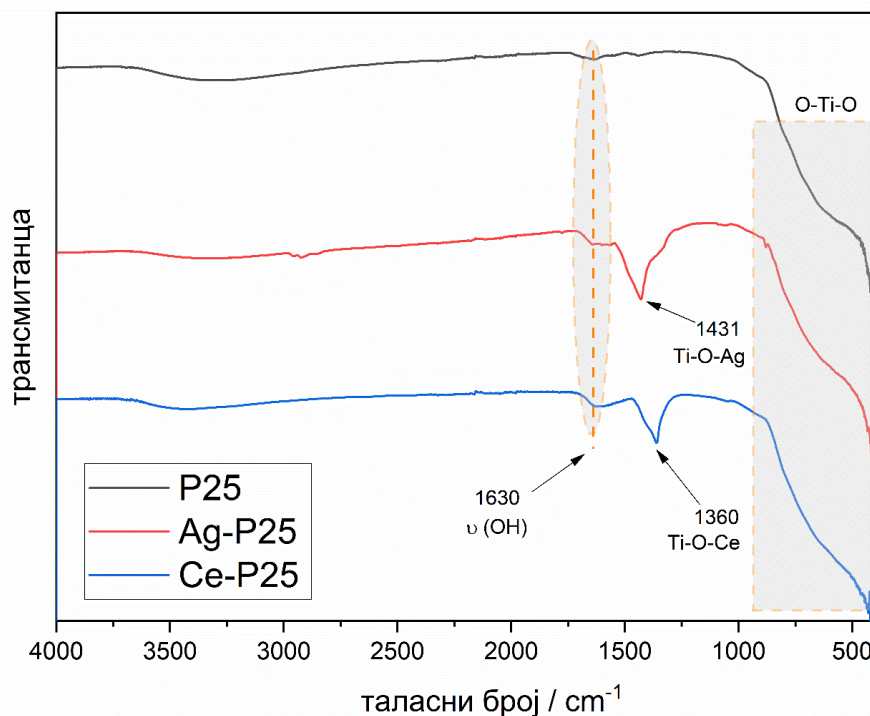
фазе (ПДФ бр. 03-065-0191) због присуства дифракционих пикова на $27,4^\circ$ (110); $36,1^\circ$ (101) и $41,2^\circ$ (111). Додатни дифракциони пикови повезани са елементарним сребром могу се наћи у дифрактограму узорка Ag-P25 (плава линија на слици 32.): $38,1^\circ$ (111); $44,3^\circ$ (200); $64,4^\circ$ (220) и $77,4^\circ$ (311) (ПДФ бр. 01-087-0597). Стварање елементарног сребра из Ag₂O комбинованог са другим оксидима сребра, као што су Ag₂O₂ и Ag₂O₃ (једначине 37-39) објашњено је у литератури [263,264].

Додатни дифракцијски пикови на $28,5^\circ$; $33,1^\circ$; $47,5^\circ$ и $56,3^\circ$ налазе код диграктограма узорка Ce-P25 (црвена линија на слици 32.) и приписани су CeO₂ фази. Измерени пикови одговарају кубичним CeO₂ *hkl* равнима (ПДФ бр. 01-089-8436) на (111); (200), (220) и (311). Уочено је да се дифракциони спектри узорка Ce-P25 и Ag-P25 разликују по ширини њихових пикова. Ширење пика је резултат два микроструктурна параметра: мања величина кристала (види слику 27.) и/или повећана микронапрезања. Узорак Ag-P25 показао је шире пикове, те постоји шанса да је сребро ушло у TiO₂ решетку и повећало микронапрезање [265].

Са друге стране, CeO₂-P25 је подвргнут разградњи до CeO₂ када је настала нестабилна фаза Ce(OH)₄ (једначина 40). До агломерације је дошло након синтезе наночестица и контролисаног развоја кристала који је уследио. Због хидрофилног карактера Ce(OH)₄, настале су веће честице него код Ag₂O.



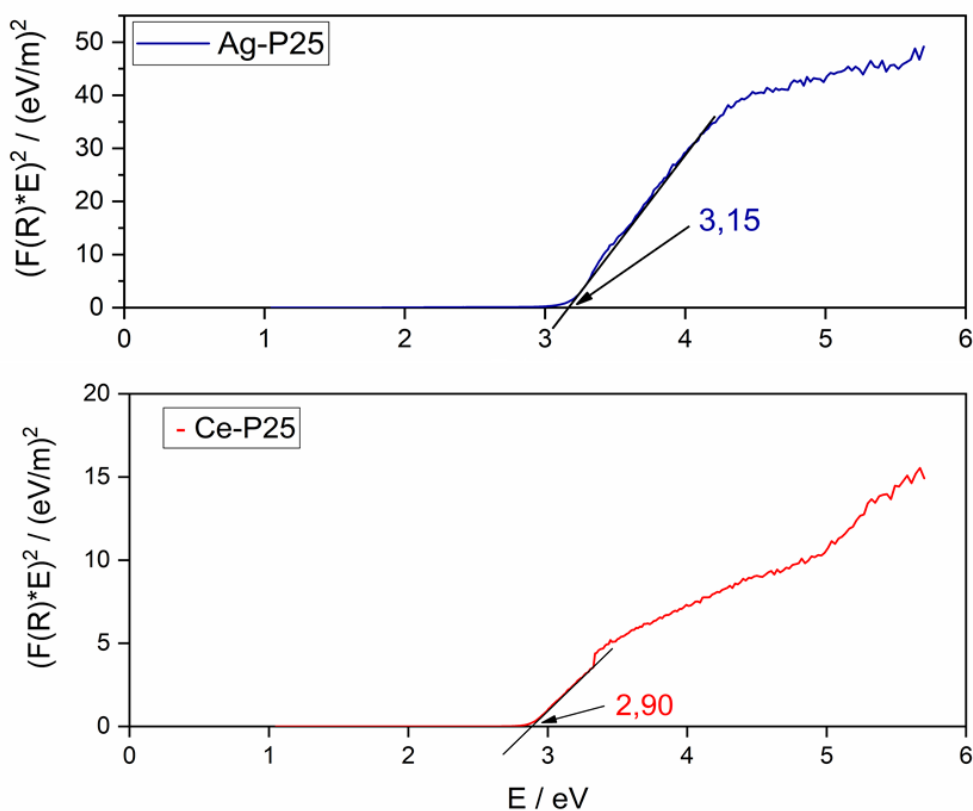
Слика 33. приказује FTIR спектре катализатора P25, Ag-P25 и Ce-P25.



Слика 33. FTIR спектри P25, Ag-P25 и Ce-P25

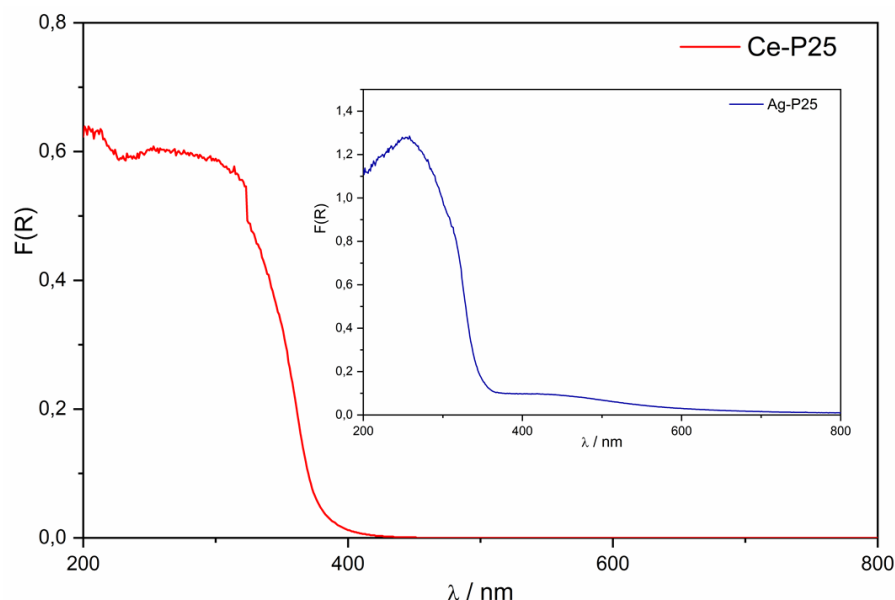
Примећен је пик широког распона, од 400 до 900 cm^{-1} , код комерцијалног P25, као и код синтетисаних Ag-P25 и Ce-P25 (слика 33.), што је последица доминантне анатас фазе (вибрације решетке O–Ti–O) [266]. Молекули воде адсорбовани на површини катализатора показују вибрације савијања хидроксилних група, као што се види по пику који се налази на 1630 cm^{-1} [267]. Нова вибрација на 1431 cm^{-1} уочена након таложења Ag_2O (10,16 мас.%; црвена линија на слици 33.) указује на формирање везе Ag–TiO₂ [268]. Након депоновања CeO₂ (9,05 мас.%, плава линија на слици 33.) на површини P25, вибрација TiO₂ решетке је померена на 1360 cm^{-1} , што означава стварање везе између Ce–TiO₂. Као што је примећено у литератури, суперпозиција пикова са Ti–O вибрацијама спречила је детекцију пикова који су били присутни у далеком инфрацрвеном региону [269].

Још једна кључна карактеристика коју деле сви катализатори је њихова способност да апсорбују светлост. За мерење ове способности коришћен је DRS. Одређиван је енергетски размак у електронском појасу произведених Ag-P25 и Ce-P25 и упоређен је са комерцијалним P25. Откривено је да P25 има $E_{\text{зп}}$ од 3,3 eV [270]. Смањени енергетски јаз у електронском појасу синтетизованих Ag-P25 и Ce-P25 је у складу са уоченом фотокаталитичком активношћу. Према слици 34., $E_{\text{зп}}$ вредности за Ag-P25 и Ce-P25 су графички одређене и износе 3,15 и 2,90 eV, редом.



Слика 34. Графичко одређивање енергије забрањеног прелаза код Ag-P25 и Ce-P25

На слици 35. приказани су ДРС снимци оба катализатора.



Слика 35. DRS снимци Ag-P25 и Ce-P25

Са спектара се види да оба материјала интерагују са УЉ зрачењем, што оправдава употребу симулираног Сунчевог зрачења као извора озрачивања раствора у даљим експериментима фотокатализе.

4.2.2. Адсорпција (предконцентрација) фунгицида

Да би Тф-Ме био претходно концентрисан, из веома разблаженог раствора у онај који је погодан за фотокатализу у следећој фази третмана, коришћене су мембране бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК. Тан (Tan) и сар. [271] наводе да је највећа концентрација Тф-Ме пронађена у површинској води била 6,1 mg/l, док је најнижа вредност била 0,05 μ g/l, те су ове концентрације послужиле као полазне за одређене експерименте.

У наставку истраживања извршена су детаљну адсорпционо/десорпциона испитивања система мембрана/раствор Тф-Ме. У овом потпоглављу биће приказани резултати изотермних, кинетичких и термодинамичких тестова, уз праћење колонске адсорпције и збрињавања истрошених адсорбената.

4.2.2.1. Изотермна испитивања адсорпције

На основу добијених резултата испитивања адсорпционе равнотеже, могуће је утврдити равнотежно стање комплекса адсорбат/адсорбент уз помоћ података из истраживања. Употребом нелинераног Ленгмировог модела добијени су резултати приказани у табели 14., док су резултати коришћења Фројндлиховог, Тјомкиновог и Дабинин-Радушкевичевог нелинераног модела приказани у табелама 15. и 16.

Табела 14. Нелинерани Ленгмиров модел за адсорпцију Тф-Ме на бЦел-ЕПЛ и бЦел-ЕПЛ-ТК ($C_{\text{Тф-Ме}} = 15,0 \text{ mg/l}$; $m_{\text{ads}} = 125 - 1250 \text{ mg/l}$; $t = 90 \text{ min}$; $\text{pH} = 5,5$)

мембрана	T / °C	q_m / mg/g	K_L / l/mg	K_L / l/mol	R^2
бЦел-ЕПЛ	25	75,507	0,422	144475,89	0,942
	35	80,406	0,436	149295,99	0,955
	45	85,224	0,455	155989,78	0,967
бЦел-ЕПЛ-ТК	25	92,998	0,270	92708,58	0,936
	35	94,216	0,299	102621,12	0,930
	45	96,076	0,336	115230,13	0,917

Коришћењем бЦел-ЕПЛ и бЦел-ЕПЛ-ТК добијени су високи капацитети адсорпције од 85,2 и 96,1 mg/g за уклањање Тф-Ме на 45°C, редом. Ови материјали показују снажан адсорпциони потенцијал и могућност употребе за предконцентрацију Тф-Ме из водених раствора. Капацитет адсорпције оба адсорбента (q_m) (табела 14.) благо се повећавао са порастом температуре, док високе вредности K_L константе указују на снажан афинитет ка Тф-Ме. На основу овога се може закључити да адсорптивни систем има ендотермно понашање.

Табела 15. Нелинеарни параметри изотермних модела Фројндлих, Тјомкин и Дабинин-Радушкевич адсорпције Тф-Ме на бЦел-ЕПЛ ($C_{\text{Тф-Ме}}=15,0 \text{ mg/l}$; $m_{\text{ads}} = 125 - 1250 \text{ mg/l}$; $t=90 \text{ min}$; $\text{pH}=5,5$)

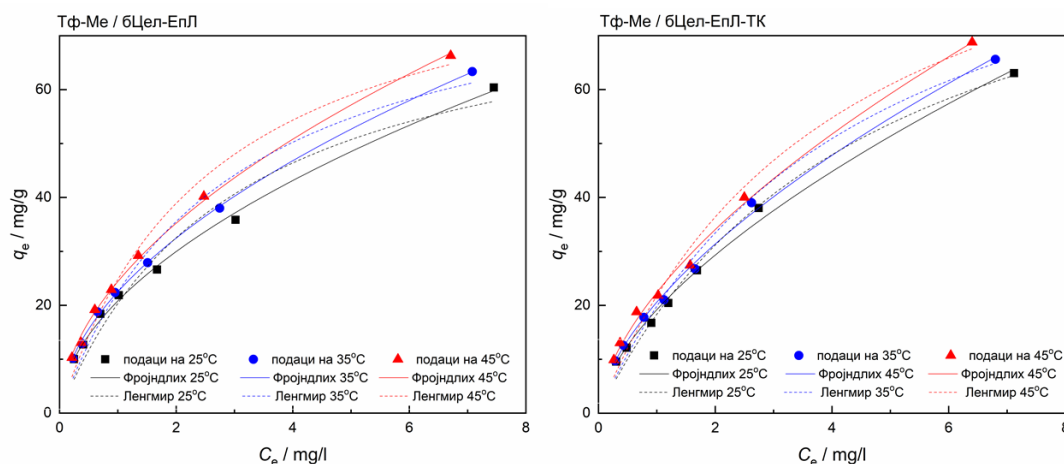
модел	параметар	25°C	35°C	45°C
Фројндлих	$K_F / (\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}$	20,917	22,408	24,108
	$1/n$	0,521	0,536	0,549
	R^2	0,996	0,997	0,996
Тјомкин	$K_T / \text{l/g}$	5,664	5,801	6,011
	b_T	175,27	169,49	164,37
	$B / \text{J/mol}$	14,14	15,12	16,09
	R^2	0,923	0,932	0,934
Дабинин-Радушкевич	$q_m / \text{mg/g}$	36,02	37,90	39,83
	$K_{ad} / \text{mol}^2/\text{kJ}^2$	9,36	9,30	9,23
	$E_a / \text{kJ/mol}$	7,388	7,408	7,429
	R^2	0,787	0,789	0,791

Табела 16. Нелинеарни параметри изотермних модела Фројндлих, Тјомкин и Дабинин-Радушкевич адсорпције Тф-Ме на бЦел-ЕпЛ-ТК ($C_{Тф-Ме}=15,0 \text{ mg/l}$; $m_{ads} = 125 - 1250 \text{ mg/l}$; $t = 90 \text{ min}$; $pH=5,5$)

модел	параметар	25°C	35°C	45°C
Фројндлих	$K_F / (\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}$	19,036	20,584	22,557
	$1/n$	0,616	0,604	0,593
	R^2	0,995	0,997	0,994
Тјомкин	$K_T / \text{l/g}$	3,830	4,237	4,782
	b_T	147,09	149,79	151,63
	$B / \text{J/mol}$	16,85	17,10	17,44
	R^2	0,915	0,911	0,907
Дабинин-Радушкевич	$q_m / \text{mg/g}$	35,85	37,84	40,33
	$K_{ad} / \text{mol}^2/\text{kJ}^2$	9,28	9,21	9,14
	$E_a / \text{kJ/mol}$	7,386	7,408	7,434
	R^2	0,741	0,770	0,798

Боље слагање резултата добијено је применом Фројндлиховог модела, у односу на остала три коришћена модела ($R^2 > 0,99$, за све три температуре). Значајан адсорпциони афинитет материјала на бази бЦел је недвосмислено потврђен добијеним вредностима Фројндлиховом константом K_F . Штавише, хомогеност површине адсорбента је назначена трендом промене параметра $1/n$ у зависности од температуре [218]. Праћени параметар $1/n$ постепено опада код бЦел-ЕпЛ-ТК (табела 16.) док прогресивно расте како температура расте код бЦел-ЕпЛ (табела 15.). Ове вредности непогрешиво показују да преостале фенолне групе у танинској киселини доприносе побољшаној способности адсорпције бЦел-ЕпЛ-ТК.

Добијени подаци Ленгмирове и Фројндлихове изотерме су графички приказани на слици 36.



Слика 36. Изотермне криве модела Ленгмира и Фројндлиха на три различите температуре

Важан увид у процес адсорпције такође су дали додатни подаци о корелацији добијени из Тјомкиновог и Дабинин-Радушкевичевог модела изотерме. Према прегледном раду [272], термодинамичке карактеристике могу открити информације о врсти и природи процеса адсорпције. Процесом адсорпције доминира физисорпција, што показује параметар енергије адсорпције из Дабинин-Радушкевичеве изотерме, иако је корелација равнотежних параметара била најлошија ($0,74 < R^2 < 0,80$) и доброта уклапања када су равнотежни подаци о адсорпцији повезани са Темкин адсорпционом изотермом. Средња слободна енергија E_a , изведена из Дабинин-Радушкевичевог модела, за оба адсорбента расте како температура расте, што указује на значајну улогу физисорпције у процесу адсорпције.

4.2.2.2. Кинетика адсорпције

Брзина реакције смањења концентрације Тф-Ме у адсорптивном систему је важан податак који ближе одређује природу овог поступка. Добијени резултати су уклапани методама корелације коришћењем модела псеудо-првог реда (ППР), псеудо-другог реда (ПДР) и модела другог реда (ДР). Добијени резултати корелисања за оба материјала дати су у табели 17.

Табела 17. Параметри модела ППР, ПДР и ДР адсорпције Тф-Ме на бЦел-ЕпЛ и бЦел- ЕпЛ– ТК ($C_{Тф-Ме} = 15,0 \text{ mg/l}$; $m_{\text{ads}} = 125 \text{ mg/l}$; $t = 5 - 90 \text{ min}$; $\text{pH} = 5,5$)

мембрана	параметар	ППР	ПДР	ДР
	q_e	24,248	64,776	-
бЦел-ЕпЛ	$k (k_1, k_2)$	0,0346	0,0021	0,00054
	R^2	0,675	0,995	0,637
	q_e	32,577	68,501	-
бЦел-ЕпЛ–ТК	$k (k_1, k_2)$	0,0624	0,0023	0,00057
	R^2	0,914	0,997	0,649

Резултати приказани у табели 17. показују да је при коришћењу једначине за ПДР добијена најбоља корелација. Вредности R^2 код осталих модела су доста мање, што значи мање уклапање друга два модела са добијеним резултатима истраживања. Ово указује да је механизам процеса предконцентрације завистан од јачине интеракција између адсорбента (бЦел- ЕпЛ или бЦел- ЕпЛ– ТК) и адсорбата (Тф-Ме). Дакле, следи да су концентрација адсорбата и површинске функционалности важни фактори у установљеном закону реда реакције. Код бЦел-ЕпЛ–ТК мембране регистрована је већа вредност k што се може објаснити повећаном неуређености површине услед умрежавања ТК на површини мембране за разлику од бЦел- ЕпЛ. Ова већа функционалност површине није утицала на кинетику процеса нити на смањење сорпционог капацитета материјала.

Поред тога, то значи да постоје најмање три учесника у хемијској реакцији када се поступак прати ПДР моделом. Кроз мултиидентитетне интеракције, веза се формира у релативно сложеном механизму адсорпције корак по корак. У симетричној и сложеној структури Тф-Ме присутне су бројне могућности, укључујући дипол-дипол и дисперзионе силе, које могу укључити водоничну везу и електростатичке интеракције [182].

Са друге стране, подробнија анализа кинетике процеса предконцентрације извршена је применом дифузионих модела. Резултати корелисања резултата са моделима приказани су у табели 18.

Табела 18. Кинетички параметри ВМ, ДВ И ХЧФ модела

Модел	Параметар	бЦел-ЕпЛ	бЦел-ЕпЛ-ТК
		Вредност	Вредност
ВМ (корак 1)	$k_{p1} / \text{mg/g/min}^{0,5}$	10,392	11,711
	$C / \text{mg/g}$	0,608	0,589
	R^2	0,985	0,997
ВМ (корак 2)	$k_{p2} / \text{mg/g/min}^{0,5}$	0,019	0,317
	$C / \text{mg/g}$	58,609	59,997
	R^2	0,994	0,994
ДВ	K	0,021	0,022
	R^2	0,725	0,772
ХЧФ	Ds	2,61E-11	2,7E-11
	R^2	0,701	0,738

Гранични слој значајно утиче на транспорт масе унутар адсорбента, као што се види из значајне вредности пресека C у првом кораку ВМ модела (Таб. 4). Добијене су много веће вредности за k_{p1} (константа која описује пренос кроз дифузиони слој мембране) него за k_{p2} (константа која дефинише пренос масе кроз унутрашње поре мембране). Ово се може објаснити брзим преносом масе у првом кораку код ВМ. Други корак код модела преноса масе ВМ био је приметно спорији, на шта указују k_{p2} вредности код оба адсорбента. Вредности k_{p1} и k_{p2} код бЦел-ЕпЛ-ТК су биле веће, чиме је на још један начин показан већи адсортивни потенцијал ове мембране.

Може се претпоставити да је успоравање брзине адсорпције узроковано дифузионим процесима унутар честица и филма на основу резултата за ВМ, тј. константе брзине k_{p1} и k_{p2} (табела 18.).

4.2.2.3. Термодинамика адсорпције

Вант-Хофове једначине су коришћене за израчунавање Гибсове слободне енергије (ΔG^\ominus), енталпије (ΔH^\ominus) и ентропије (ΔS^\ominus) (табела 19.) коришћењем података о изотермама адсорпције на три температуре (298, 308 и 318 К) како би се расветлиле термодинамичке карактеристике уклањања Тф-Ме.

Табела 19. Вредности ΔG^\ominus , ΔH^\ominus и ΔS^\ominus за предконцентрисање Тф-Ме

мембрана	ΔG^\ominus / kJ/mol			ΔH^\ominus / kJ/mol	ΔS^\ominus / J/mol K	R^2
	298 К	308 К	318 К			
бЦел-ЕпЛ	-39,41	-40,81	-42,25	3,02	142,27	0,989
бЦел-ЕпЛ-ТК	-38,31	-39,85	-41,45	8,57	157,18	0,997

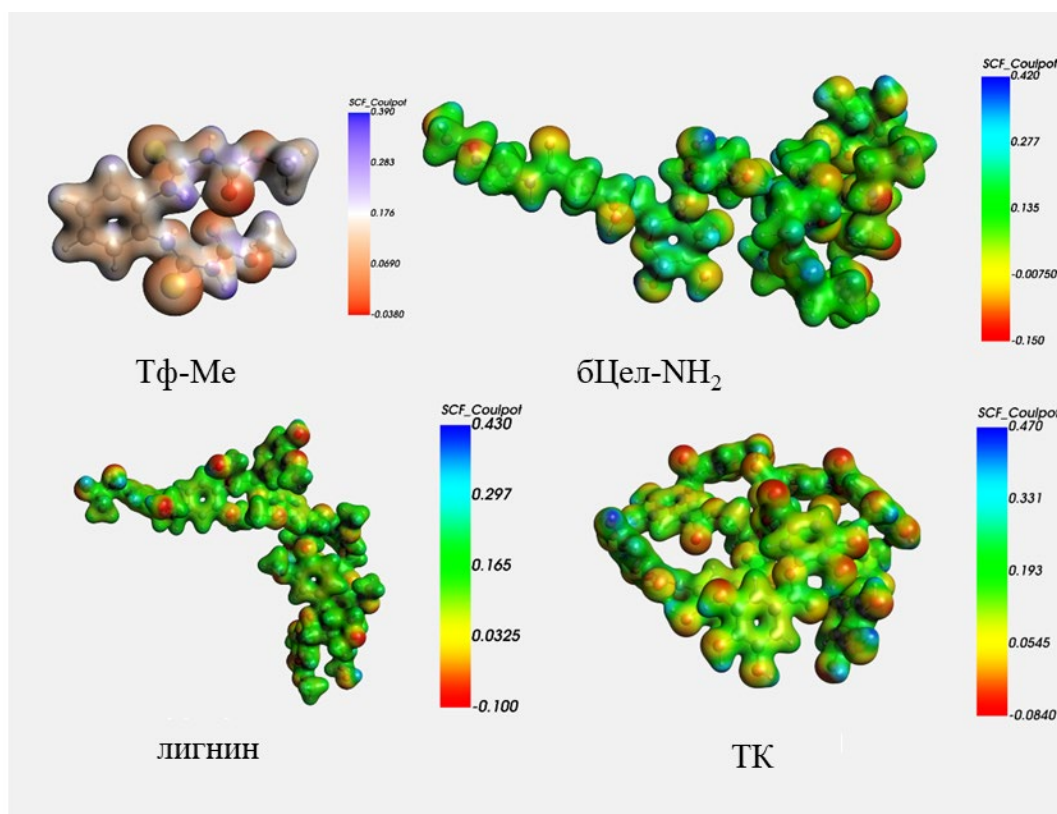
Добијени параметри система сугеришу да процес адсорпције није високо ендотерман, а такође наглашавају чињеницу да је спонтаност процеса адсорпције у целини одређена ентропијском компонентом. Стални пораст вредности Ленгмирове константе, K_L са порастом температуре подржава ову тврдњу. Добијени параметри показали су добро корелисање са Ван-Хофовом једначином.

Гибсова слободна енергија (ΔG^\ominus) постепено расте у опсегу од -38,31 до -42,25 kJ/mol (табела 19.), што указује на спонтаност процеса адсорпције, заједно са порастом температуре. Израчунати Опсег вредности ΔG^\ominus је близу граничне вредности физичке адсорпције (-42 kJ/mol) [273]. Више температуре повећавају могућност процеса десолватације и дифузије кроз канале пора и граничне слојеве, чиме се повећава ефикасност адсорпције. Иако постоје сличности у променама ΔG^\ominus за оба адсорбента (табела 19.), постојале су различите варијације у променама вредности ΔH^\ominus и ΔS^\ominus . Природа процеса адсорпције код обе мембране је умерено ендотермна. Укупна енергија адсорпције је резултат многих процеса, од којих је најзначајнији ендотермни карактер десолватације јона и органских полутаната. Чини се да ендотермна природа десолватације много превазилази допринос других главних процеса. Још једном се показало да физисорпција контролише цео процес (у литератури је дефинисано као мање од 80 kJ/mol) [272].

Резултат све веће неуређености између двофазног система чврсто/течно су позитивне промене ентропије (ΔS^\ominus) (табела 19.). Као резултат ослобађања воде из добро организоване структуре чврсто повезаног Тф-Ме са хидратационим омотачем, вредности ΔS^\ominus се повећавају. У поређењу са адсорпцијом на бЦел-ЕпЛ-ТК, везивање Тф-Ме на бЦел-ЕпЛ захтева мање енергије и доводи до мањег поремећаја система. Како је потребно мање енергије да се разбију интрамолекуларне везе растварач/раствор (Тф-Ме/вода) и интеракција са функционалностима на умреженим ланцима епокси лигнина, цео процес у случају бЦел-ЕпЛ адсорбента је спонтанији. Сходно томе, Тф-Ме везивање резултира повећаним поремећајем и већим захтевима за адсорпционом енергијом на сложеној површини бЦел-ЕпЛ-ТК.

4.2.2.4. Квантохемијски прорачуни адсорпције

Теоријско истраживање је имало за циљ да моделује различите релације између Тф-Ме и структурних компонената бЦел-ЕпЛ-ТК. На тај начин би се потврдила природа и интензитет интеракција које контролишу процес адсорпције. Интермолекуларне интеракције се могу испитати коришћењем мапа молекуларног електростатичког потенцијала (МЕП), које дају визуелни приказ електростатичког потенцијала молекула. За Тф-Ме и три структурна конституента адсорбента бЦел-ЕпЛ-ТК, израчунате су МЕП мапе. Према резултатима на слици 37., електронска густина Тф-Ме је углавном концентрисана на два атома сумпора и атома карбонилног кисеоника. Ове области ће вероватно доћи у контакт са фенолним –ОН групама на позитивним МЕП деловима површине адсорбента.

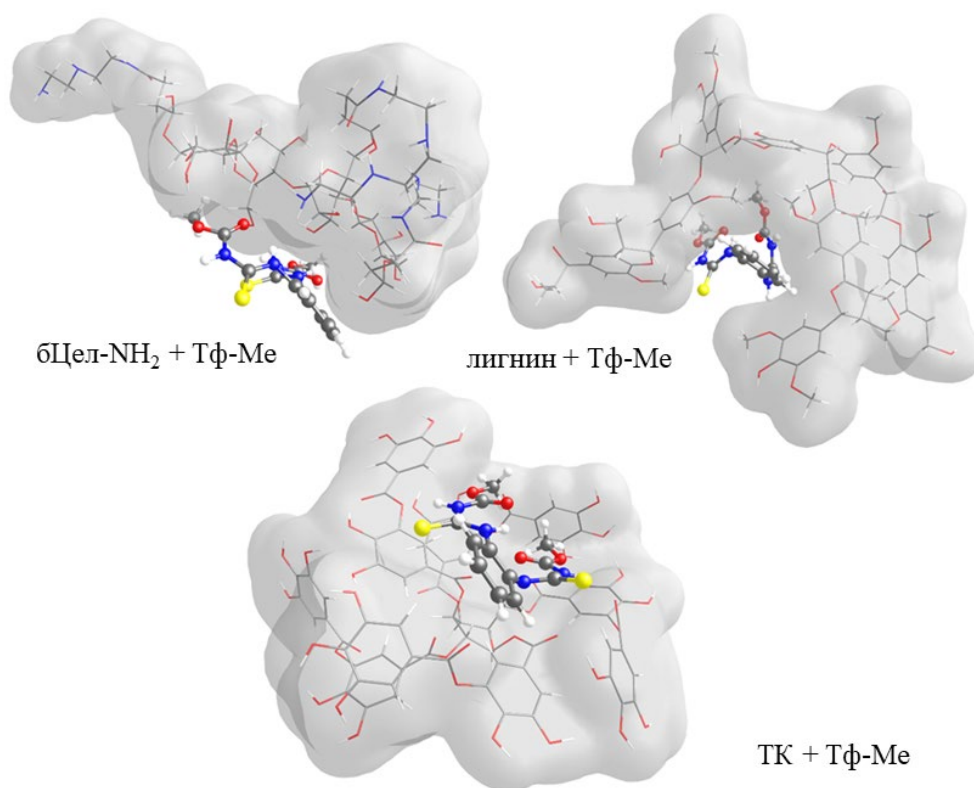


Слика 37. МЕП мапе (у а.ј.) Тф-Ме и три структурна конституента бЦел-ЕпЛ-ТК

Као резултат тога, очекује се да ће (тио)кето групе Тф-Ме и –ОН групе адсорбента најснажније интераговати као акцептори и донори водоничне везе, редом. Пошто постоји највећа разлика у електростатичком потенцијалу између Тф-Ме и дела танинске киселине адсорбента, ту се очекују најјаче интеракције, а на основу величине електростатичког потенцијала.

На слици 38. приказане су три адсорбентске зоне и најнижи енергетски начини везивања молекула Тф-Ме за изабране конституенте. Везивање водоника са јединицама глукозе и диетилентриаминским (ДЕТА) аминок групама је начин везивања Тф-Ме за бЦел-NH₂. Пошто су –ОСН₃ групе усмерене ка хидрофобним деловима лигнина, водоничне везе и хидрофобне интеракције чине већину међумолекуларних интеракција између лигнина и Тф-Ме. Интеракције танинске киселине и Тф-Ме откривају да је Тф-Ме компланаран са

адсорбентом, што указује да интеракције водоничне везе и π - π интеракције играју значајну улогу у стабилности овог комплекса. Све у свему, налази показују да су хидрофобне интеракције и водоничне везе значајни фактори у везивању Тф-Ме за посматрани адсорбент.



Слика 38. Режији везивања Тф-Ме и три структурне јединице бЦел-ЕпЛ-ТК

Израчунате енталпије везивања (табела 20.) одговарају налазима геометријске анализе која је обрађена у претходном одељку. Део танинске киселине у адсорбенту и Тф-Ме имају најповољније и најпогодније интеракције. Овај резултат може објаснити незнатно повећану способност адсорпције Тф-Ме за структурни конституент бЦел- NH_2 -ЕпЛ када су додате јединице танинске киселине.

Табела 20. Израчунате енталпије везивања на РМ7 теоријском нивоу применом COSMO модела воде за адсорпцију Тф-Ме и три региона бЦел-ЕпЛ-ТК

Структурни конституент	$\Delta H_{\text{везивања}} / \text{kJ/mol}$
бЦел- NH_2	-101,97
Лигнин	-111,25
ТК	-135,13

4.2.2.5. Адсорпција у колони

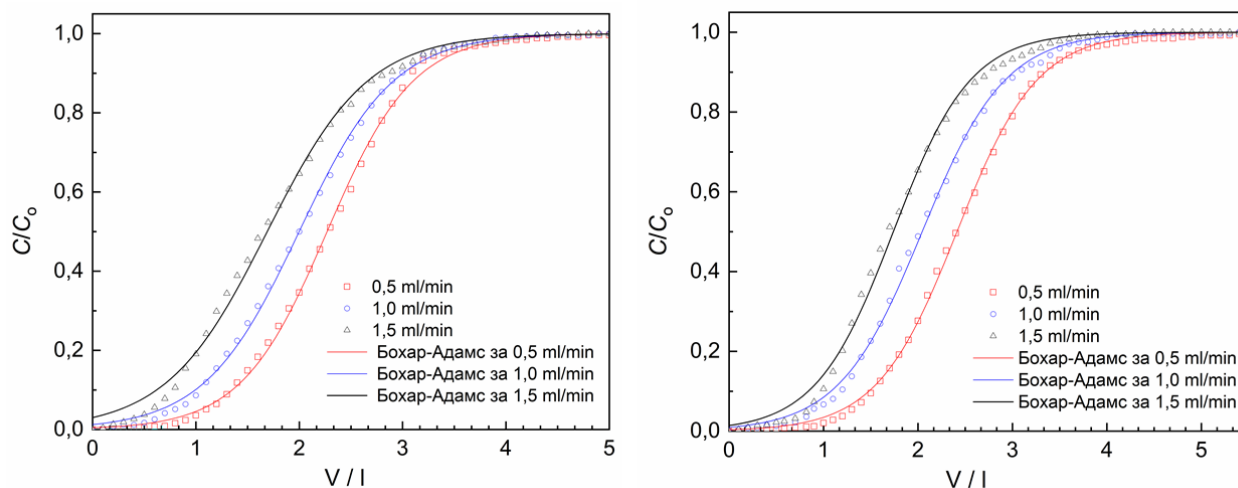
Подаци о протоцима и карактеристикама система за пречишћавање отпадних вода су потврђени разним полу-емпиријским моделима. За процесе тремана широких размера, често се користе Бохар-Адамсов (Б-А), Јун-Нелсонов (Ј-Н) и Кларков модел [274,275]. Детаљније разумевање адсорпционих способности бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК може се добити моделовањем динамичких својстава колоне која их садржи. Израчунати параметри колоне за оба материјала могу се наћи у табели 21. Резултати одговарају шаржном систему адсорпције. Као резултат тога, Тф-Ме се може третирати и уклањати из отпадних вода коришћењем и шаржних и колонских метода са упоредивим перформансама.

Табела 21. Параметри моделовања адсорпције у колони Тф-Ме са бЦел-ЕпЛ и бЦел- ЕпЛ- ТК

Модел	Величина	бЦел-ЕпЛ			бЦел-ЕпЛ-ТК		
	Q / ml/min	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5
Б-А	k_{BA} / l/mg min	0,079	0,146	0,205	0,077	0,152	0,244
	q_0 / mg/g	69,81	61,49	51,99	72,76	61,03	51,89
	R^2	0,997	0,999	0,995	0,999	0,999	0,995
Ј-Н	k_{YN} / l/min	2,696	2,316	2,191	2,670	2,674	2,898
	Θ / min	2,08	1,79	1,51	2,25	1,82	1,46
	R^2	0,997	0,999	0,995	0,999	0,999	0,995
Кларк	A	111,9	29,5	13,9	123,6	39,4	25,6
	r / 1/min	2,48	2,12	2,01	2,38	2,42	2,59
	R^2	0,996	0,999	0,996	0,999	0,999	0,997

Један од најважнијих аспеката Б-А модела је његово предвиђање линеарне везе између дубине пакованог слоја колоне и количине времена потребног за пробој. Ова линеарна корелација пружа једноставан начин за спровођење пилот тестирања и олакшава препреке повезане са дизајном и анализом примењеног адсорбера. Видљиво је из података у табели 21. да постоји инверзна зависност између вредности k_{BA} и q_0 . Повећање брзине протока за оба адсорбента доводи до повећања константе k_{BA} .

На слици 39. приказане су криве пробоја применом Б-А модела.



Слика 39. Одређивање криве пробоја применом Б-А модела употребом бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК

J-H модел, погодан за једнокомпонентне системе, је употребљен да би се предвидела природа пробоја Тф-Ме код мембрана бЦел-ЕпЛ-ТК и бЦел-ЕпЛ. Врста материјала који се користи за паковање колоне утиче на вредности тренда k_{YN} . Због брзог засићења колонске испуне у случају бЦел-ЕпЛ, вредност k_{YN} је смањена повећањем улазних протока узорака воде. Насупрот томе, вредности k_{YN} су показале супротну тенденцију код бЦел-ЕпЛ-ТК. Ово указује да овај материјал може имати веће експлоатационо време, чиме се умањује потреба за регенрацијом колоне. То се може објаснити чињеницом да су интеракције између посматране загађујуће материје и сорбента брже и интензивније, чиме је и време засићења веће. Штавише, овај материјал има већи капацитет од претходног. Користећи J-H модел, вредности R^2 за оба сорбента у различитим режимима рада крећу се од 0,995 до 0,999.

Кларков модел је био трећи модел коришћен у овом сегменту истраживања. Повећање протока довело је до пада вредности променљиве A . Одабрани материјал одређује колико параметар r може да варира. Конкретно, када се користи бЦел-ЕпЛ, вредност r опада; ипак, када се користи бЦел-ЕпЛ-ТК, вредност r расте. Опсег вредности R^2 (0,996–0,999) сугерише да се овај модел такође може користити за предвиђање криве пробоја код процеса предконцентрације Тф-Ме из раствора.

На основу анализе резултата добијених статистичких грешака која укључује R^2 , очигледно је да су ова три употребљена модела упоредива међусобно. Готово сви добијени резултати моделовања се преклапају, тако да се могу употребити као критични елементи за процену перформанси колоне са пакованим слојем.

4.2.2.6. Десорпциона испитивања

Могућност регенерације је кључна карактеристика свих адсорбената, јер продужава век трајања тестираног материјала у цикличним операцијама адсорпције/десорпције. Продужење животног века адсорбената ће смањити трошкове код примењених практичних система. Као регенератори колоне користи се неколико киселих и алкалних средстава [276,277]. На брзину и успешност десорпције значајно утиче врста површинских веза које постоје између адсорбата и функционалности материјала колонске испуне. Поред тога,

мора се водити рачуна о могућем оштећењу материјала приликом процеса десорпције коју изазивају примењени регенератори. Као резултат тога, идеална доза регенератора и киселост/базност средине су кључни оперативни фактори који могу резултирати ефикасним уклањањем повезаних полутаната и реактивацији/регенерацији адсорбера.

Након процеса предконцентрације, бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ–ТК су подвргнути тестовима десорпције у колони са циљем да се минимизира степен деградације материјала и повећа брзина/ефикасност десорпције пажљивим одабиром средства за десорпцију и подешавањем оперативних параметара. Узете су у обзир варијабле везане за процес десорпције, укључујући врсту регенератора, концентрацију, рН и трајање процеса.

Резултати регенерације су приказани у табелама 22. и 23. Оптимални услови система су били при употреби 2000 ml 2% раствора NaOH при различитим брзинама протока (5,0, 10,0 и 15,0 ml/min). Пошто Тф-Ме има ниску киселост (рКа ~ 7,8), базни раствор ради боље као медијум за десорпцију при кратком периоду десорпције.

Табела 22. Адсорпционо-десорпционо понашање система Тф-Ме/бЦел-ЕпЛ ($m_{ads} = 0,488$ g)

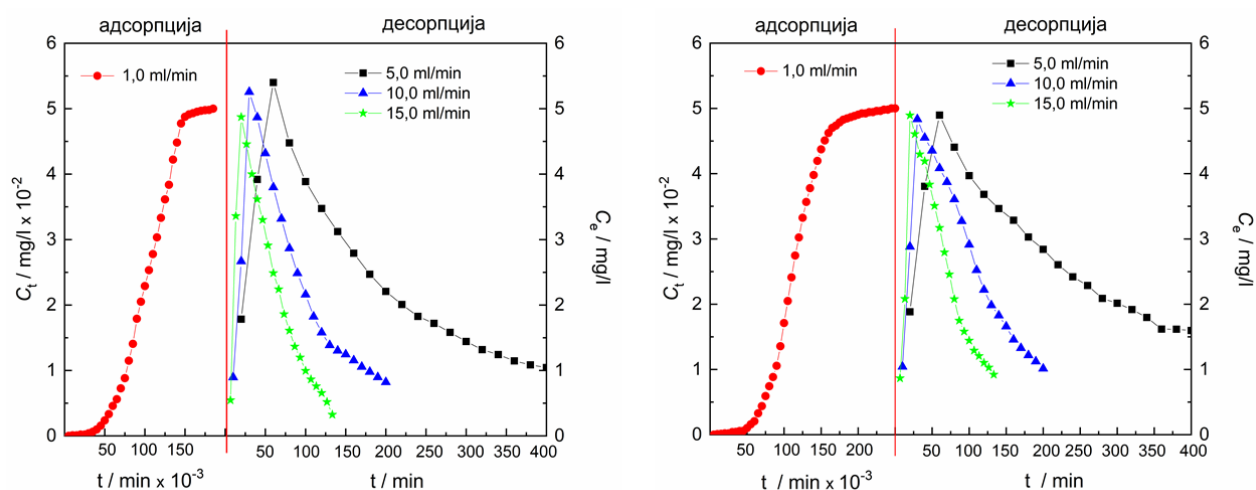
Број циклуса	q_m / mg/g	Q_{des} / ml/min	десорпција / mg/g	десорпција / %	C / mg/l	Δq / mg/g
I	69,81	5	66,60	95,4	16,25	3,21
		10	63,20	90,5	15,42	6,61
		15	61,30	87,8	14,96	8,51
III	60,32	5	55,74	92,4	13,60	4,58
		10	53,38	88,5	13,02	6,94
		15	51,75	85,8	12,63	8,57
V	55,78	5	50,43	90,4	12,30	5,32
		10	48,25	86,5	11,77	7,53
		15	47,30	84,8	11,54	8,48

Када је колона била испуњена бЦел-ЕпЛ, највећа измерена десорпција је износила 95,4% при $Q_{des} = 5$ ml/min. Како се проток повећао на 10 и 15 ml/min, редом, проценат десорпције је пао на 90,5% и 87,8%. Након првог циклуса десорпције, концентрације Тф-Ме у ефлуенту биле су 16,25, 15,42 и 14,96 mg/l при брзинама протока од 5, 10 и 15 ml/min, редом. Ефикасност десорпције је пала на 90,4%, 86,5% и 84,8% при брзинама протока од 5, 10 и 15 ml/min, редом, након петог циклуса.

Табела 23. Адсорпциони-десорпционо понашање система Тф-Ме/бЦел-ЕпЛ-ТК ($m_{ads} = 0,503 \text{ g}$)

Број циклуса	$q_m / \text{mg/g}$	$Q_{des} / \text{ml/min}$	десорпција / mg/g	десорпција / %	$C / \text{mg/l}$	$\Delta q / \text{mg/g}$
I	72,76	5	71,23	97,9	17,91	1,53
		10	68,25	93,8	17,16	4,51
		15	64,10	88,1	16,12	8,66
III	68,15	5	65,36	95,9	16,44	2,79
		10	62,56	91,8	15,73	5,59
		15	58,67	86,1	14,75	9,48
V	64,92	5	60,95	93,9	15,33	3,97
		10	58,30	89,8	14,66	6,62
		15	54,60	84,1	13,73	10,32

При $Q_{des} = 5 \text{ ml/min}$, највећи проценат десорпције Тф-Ме са површине бЦел-ЕпЛ-ТК под постављеним условима система износио је 97,9%. При брзинама протока од 10 и 15 ml/min, проценат десорпције је смањен на 93,8%, односно 88,1%. Након десорпције, коначна концентрација у елуенту је била 17,91, 17,16 и 16,12 mg/l, са одговарајућим брзинама протока од 5, 10 и 15 ml/min. Концентрациони профил промене концентрације Тф-Ме са временима десорпције при различитим протоцима регенератора прикани су на слици 40.



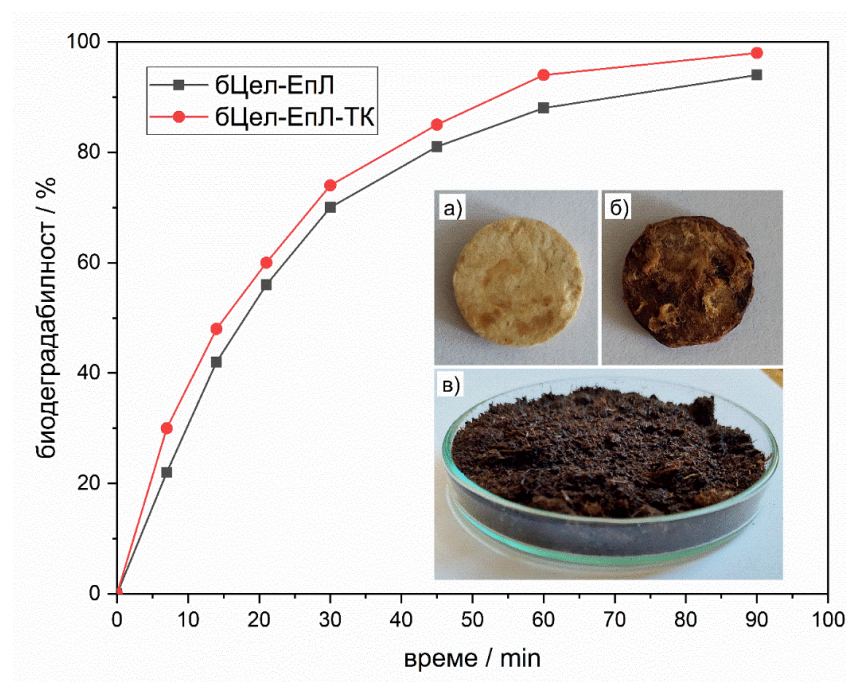
Слика 40. Адсорпција/десорпција Тф-Ме на бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК

После пет циклуса адсорпције/десорпције, резултати анализе поновне употребе показују мањи губитак способности адсорпције материјала бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК, остављајући скромне количине чврсто везаног Тф-Ме (Δq). На основу резултата за бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК, могу се уочити предности њихове примене. Оба материјала поседују релативно висок капацитет адсорпције и могућност десорпције, што показује да су веома применљиви у различитим системима за пречишћавање отпадних вода. Велика ефикасност апсорпционе и десорпционе способности према Тф-Ме је у великој мери последица уравнотежених структурних и површинских особина које су добијене оптимизованом синтезом оба адсорбента.

4.2.2.7. Збрињавање истрошених мембрана

Стварање биоразградивих сорбената као употребљиве замене за већину тренутно коришћених тешко разградивих полимера последица је амбиције стварања нових еколошки прихватљивих компоненти. Након циклуса предконцентрације/десорпције, испитана су својства спонтане декомпозиције у земљишту. Сврха овог дела истраживања била је да процени колико су два различита типа мембрана била осетљива на биоразградњу током времена.

Стога су мембране прво изложене Сокслет екстракцији коришћењем ацетона након десорпције Тф-Ме из бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК. Ниски нивои чврсто адсорбованог Тф-Ме су уочени у резултатима из претходног поглавља (8,48 mg/g и 10,32 mg/g код бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК мембране, редом). Дестилат ацетона, који је коришћен у следећој фази екстракције, био је чист више од 98%, док је остатак атмосферске дестилације, који је коришћен у истраживању фотодеградације, садржао више од 95% Тф-Ме. Промене у маси и величини мембрана су праћене и документоване у другој фази испитивања биоразградивости (слика 41.).



Слика 41. Изглед истрошених бЦел-ЕпЛ (а) и бЦел-ЕпЛ-ТК (б) постављених за тест биоразградње (в)

Табела 24. приказује промене масе мембрана током времена од почетка праћења и после 7, 14, 30, 40, 60 и 90 дана. Поред тога, на слици је показан однос између процента биоразградње и количине времена за обе мембране.

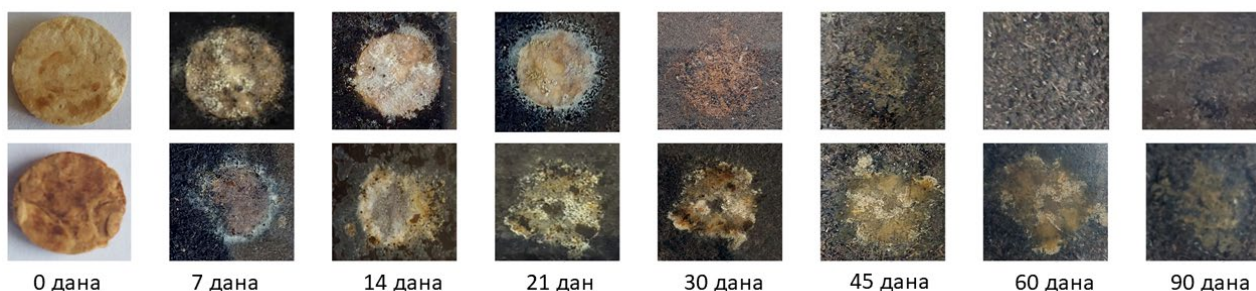
Табела 24. Праћење ефекта биодеграбилности мембрана са временом

време / дан	бЦел-ЕпЛ		бЦел-ЕпЛ-ТК	
	Губитак	Губитак	Губитак	Губитак
	маса / g	маса / %	маса / g	маса / %
0	0,50	0	0,50	0
7	0,39	22	0,35	30
14	0,29	42	0,26	48
21	0,22	56	0,21	58
30	0,15	70	0,12	76
45	0,10	80	0,09	82
60	0,06	88	0,03	94
90	0,03	94	0,01	98

Прикупљени подаци (Таб. 9) показују да је дезинтеграција бЦел-ЕпЛ била око 82% након 40 дана и 98% након 90 дана. Слични резултати уочени су на мембрани бЦел-ЕпЛ-ТК, која је била 94% након 90 дана и 80% након 40 дана. У профилима биоразградње материјала није било видљивих времена индукције процеса. Ово се може објаснити чињеницом да земљиште садржи ензиме који делују као биокатализатор за разградњу целулозних једињења, као што су естераза и целулаза [278–280].

После 30 дана, утврђено је да је бЦел-ЕпЛ-ТК био подложнији биоразградњи због повећане квашљивости и хидролитичке нестабилности танинске киселине када је нападнута ензимима. Укупна израчуната биоразградивост проучаваних мембрана била је око 94% за бЦел-ЕпЛ и 98% за бЦел-ЕпЛ-ТК након 90 дана праћења разградње. После три месеца, анализирани узорци су се структурно скоро потпуно разградили, што је отежавало лоцирање делова у земљи. Подаци су упоређени са постојећом литературом и откривено је да се 95% целулозних плоча деградира у угарима после 10 недеља [281], са периодом индукционе фазе од 2 недеље. Међутим, током 180 дана тестирања, стопа разградње целулозе износила је 97% [282].

На слици 42. приказани су примећене промене изгледа и структуре мембрана са временом.



Слика 42. Промена изгледа бЦел-ЕпЛ-ТК (горњи ред) и бЦел-ЕпЛ (доњи ред) током времена

Пошто су ове мембране лако деградирају у земљишту, њихова употреба је била оправдана у смислу еколошке прихватљивости. Еколошки отисак таквих материјала се смањује ако нема штетних емисија у атмосферу или подземне воде. Као резултат тога, ови материјали представљају потенцијално решење за еколошки прихватљиво управљање отпадним материјалима и њихово превођење у корисне производе. Све у свему, пољопривредне површине могу остати неоштећене након одлагања истрошених мембрана.

4.2.3. Тестови фотокаталитичке разградње фунгицида

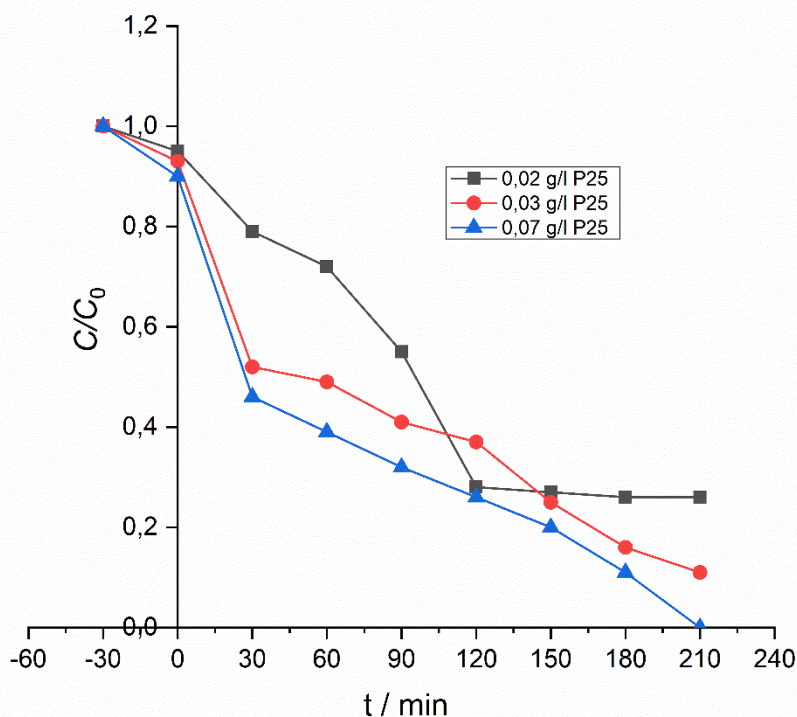
Да би се постигао неопходан квалитет отпадне воде који задовољава важеће законодавство [283] у погледу физичких, хемијских и биолошких параметара, потребно је применити сложен систем третмана, па је тако процес предконцентровања коришћењем синтетизованих мембрана праћен фотокаталитичком деградацијом у наредном степену пречишћавања.

4.2.3.1. Утицај процесних променљивих

У овом делу, приказани су резултати подробних тестирања новосинтетизованих катализатора Ag-P25 и Ce-P25 са циљем разградње Тф-Ме при симулираној сунчевој светлости. Испитиван је значај многих фактора, као што су време озрачивања, маса катализатора и почетна концентрација фунгицида, који непобитно утичу на кинетику реакције деградације. Брзине фотокаталитичких процеса могу се поистоветити коришћењем једначине закона псеудо-првог реда при ниским концентрацијама органског полутанта [284,285]. Штавише, кинетика фотодеградационих процеса неколико класа пестицида такође се може добро описати једначинама псеудо-првог модела [286].

Суштински фактор у постизању ефикасног уклањања Тф-Ме је проналажење најбоље дозе катализатора, што зависи од дизајна реактора, типа извора светлости, врсте пестицида и врсте и облика честица катализатора. Као што показује литература [287–289], постоје неслагања у односу на идеалну дозу катализатора.

Прво, спроведена је анализа утицаја почетна количине TiO₂ P25 на брзину и изводљивост фотокаталитичке реакције. Коришћене су две почетне концентрације, од 5 и 10 mg/l. За почетне концентрације P25 од 0,02, 0,03 и 0,07 g/l, проценти уклањања Тф-Ме били су 70%, 87% и 100% при концентрацијама од 10 mg/l, редом (слика 43.).

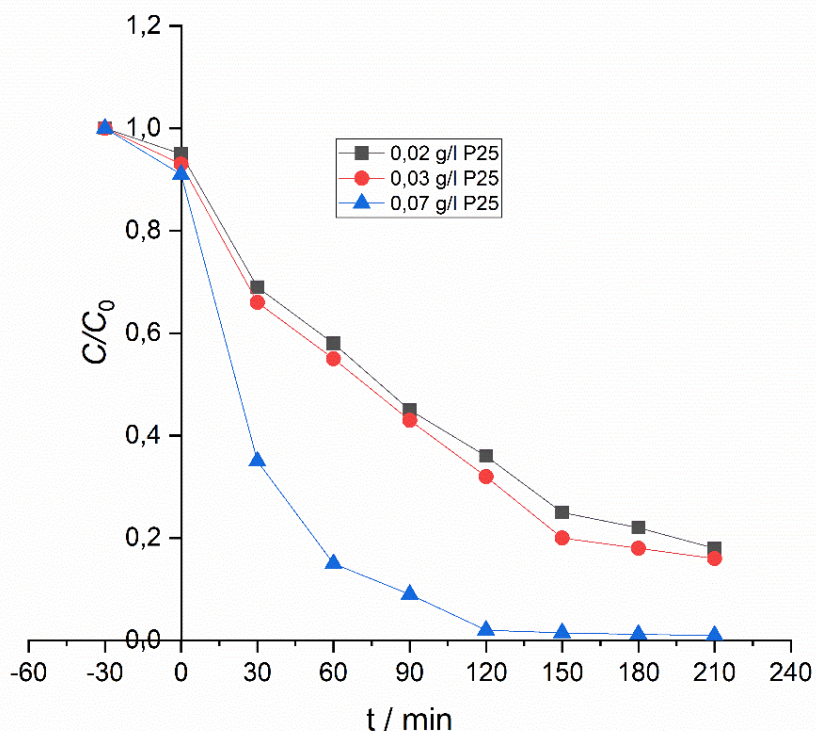


Слика 43. Утицај масе катализатора P25 за почетну концентрације Тф-Ме од 10 mg/l

Резултати показују да се брзина реакције повећава пропорционално са концентрацијом катализатора. Примећено је да током целог процеса адсорпција није примарни процес (слика 43.). Концентрација Тф-Ме је опала за 10% у првих пола сата, што сугерише да фаза реакције у мраку није имала значајан утицај на даљи ток реакције. На основу овога се види да адсорпција није главни механизам укључен у цео процес фотокатализе [129].

Показало се да је при концентрацији катализатора већој од 0,07 g/l, стопа деградације смањена. То се може објаснити ефектом расејања или блокирања проласка светлости у суспензију, као и потенцијалном коагулацијом катализатора и његовог таложења [290]. Поред тога, више катализатора резултира већом адсорпцијом, што успорава каталитичку активност и смањује ефикасност светлости или квантни принос.

При смањењу почетне концентрације Тф-Ме, добијени су много бољи резултати. Са слике 44. може се видети потпуно уклањање фунгицида након 3 h. Резултати су показали да су почетне концентрације од 0,02, 0,03 и 0,07 g/l TiO₂ P25 биле довољне да изазову уклањање Тф-Ме при концентрацијама од 5 mg/l, 80%, 82% и 100%, редом.



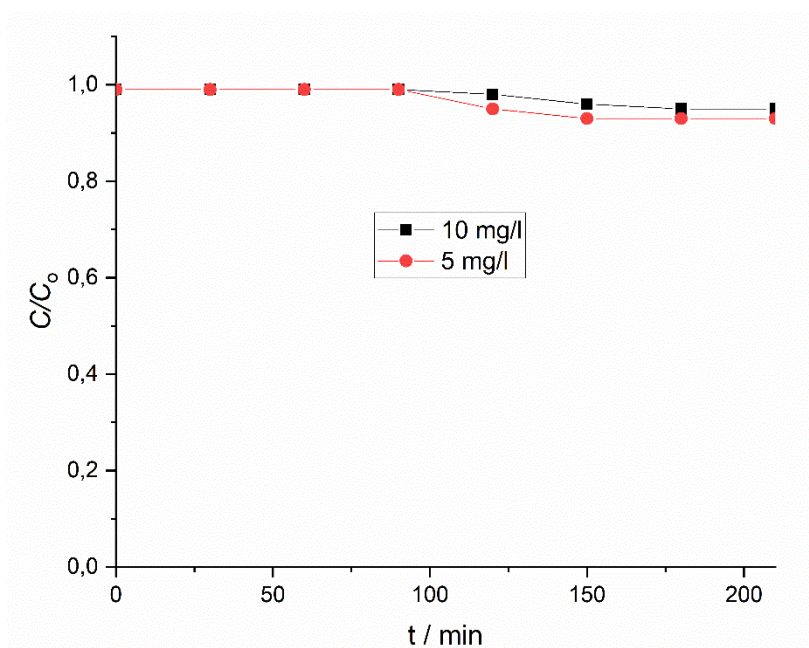
Слика 44. Утицај масе катализатора P25 за почетну концентрације Тф-Ме од 5 mg/l

После 2 h, концентрација Тф-Ме је опала десет и три пута за растворе од 5 и 10 mg/l, редом, иако се фунгицид није потпуно разградио. Стога је утврђено да су 0,07 g/l оба катализатора и 5 mg/l концентрације Тф-Ме при pH = 5,5 били идеални експериментални услови. За 5 и 10 mg/l Тф-Ме, редом, поређење процењених константи брзине фотолизе и фотокатализе (табела 25.) показало је 33 и 23 пута бржу фотокатализу.

Табела 25. Параметри једначина брзина фотолизе и фотокатализе Тф-Ме без/у присуству P25, редом

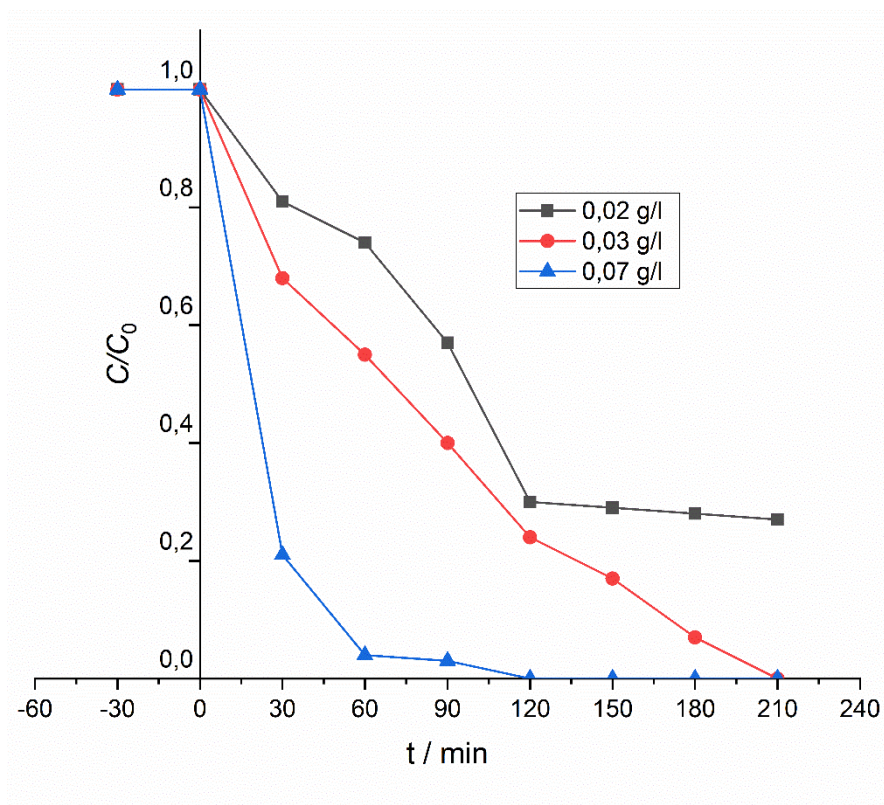
Фотолиза			Фотокатализа		
$c / \text{mg/l}$	k / min^{-1}	$t_{1/2} / \text{min}$	$c / \text{mg/l}$	k / min^{-1}	$t_{1/2} / \text{min}$
5	0,00081	855,7	5	0,027	25,67
10	0,00056	1237,8	10	0,013	53,32

Мала деградација Тф-Ме у условима фотолизе (слика 45.) јесте резултат умањене производње оксидативних врста услед недостатка катализатора, што доказује неопходност употребе фотокатализатора.

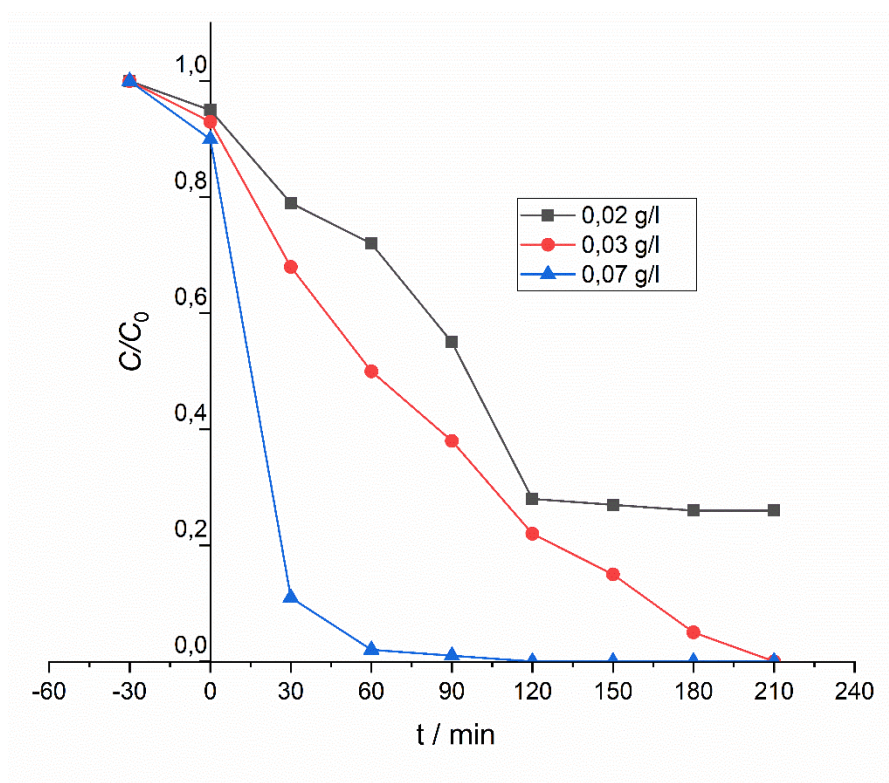


Слика 45. Графичка презентација ефикасност и процеса фотолизе при различитим почетним количинама Тф-Ме

Када су се уместо почетног P25 у систему нашли Ag-P25 и Ce-P25, добијене су другачије криве деградације Тф-Ме (слике 46. и 47.).



Слика 46. Утицај масе катализатора Ag-P25



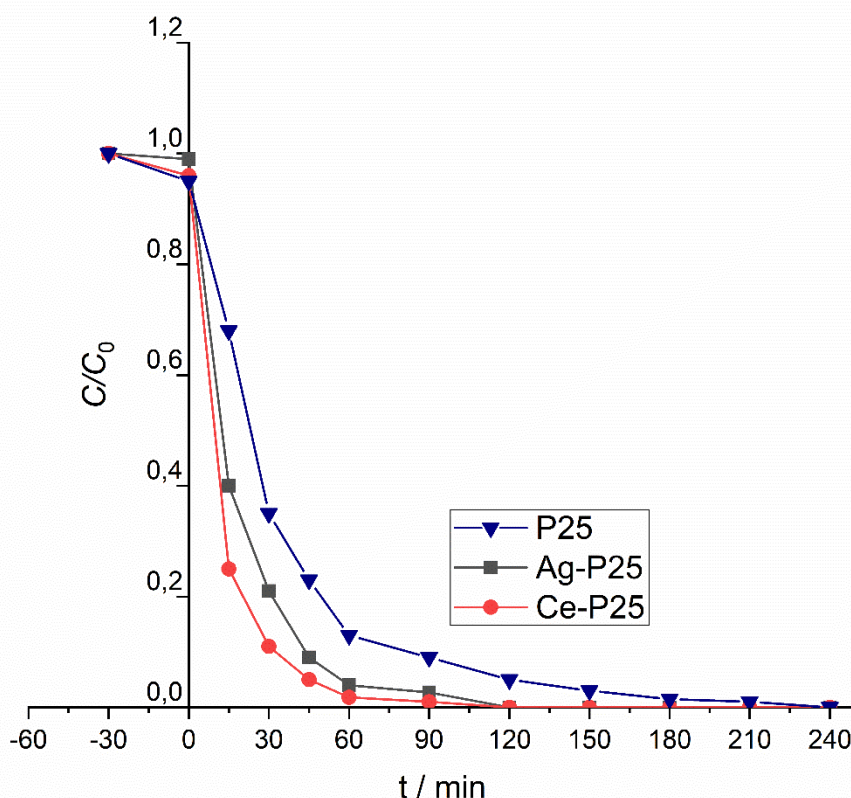
Слика 47. Утицај масе катализатора Ce-P25

Оба катализатора су имала јаку фотокаталитичку активност, међутим Ce-P25 (слика 47.) је имао најбољу ефикасност. Нешто бољи фотокаталитички капацитет се може објаснити нижим $E_{зп}$ од комерцијалног и Ag-P25 катализатора (слика 46.).

Табела 26. Параметри брзине реакције фотокатализе раствора Тф-Ме

Фотокатализатор	$c / \text{mg/l}$	k / min^{-1}	$t_{1/2} / \text{min}$
Ag-P25	5	0,0342	17,77
	10	0,0200	34,66
Ce-P25	5	0,0524	13,59
	10	0,0260	26,66

На слици 48. је приказано поређење кинетика деградације комерцијалног и два синтетисана катализатора.



Слика 48. Утицај масе катализатора на фотокатализу: а) Ag-P25, б) Ce-P25 и в) TiO_2 P25 ($C_{\text{Тф-Ме}} = 5 \text{ mg/l}$, $C_{\text{кат}} = 0,07 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5,5$)

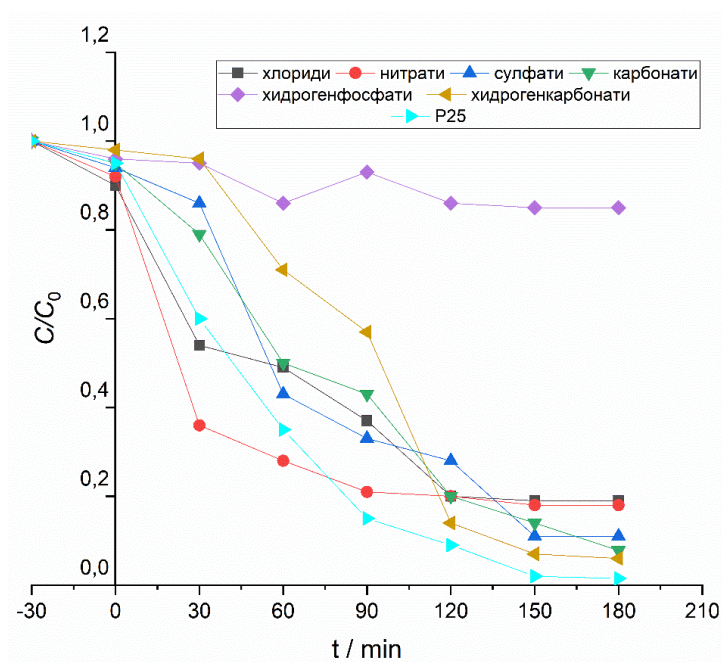
Резултати (табела 26. и слика 48.) сугеришу да је повећана фотокаталитичка активност оба катализатора углавном последица комбинованог деловања P25, депонованих Ag_2O и CeO_2 и њихових синергистичких ефеката. Хетероспојнице Ag-P25 и Ce-P25 могу лакше да генеришу носиоце наелектрисања и спрече њихову рекомбинацију, што повећава њихову ефикасност. Ово је можда проузроковано и малим повећањем вредности СП код Ag-P25 и Ce-P25, чиме је повећан број активних места која су била доступна за фотокаталитичку активност. Штавише, стварање више хидроксилних радикала ће убрзати разградњу молекула Тф-Ме. Такође је очигледно да друге текстурне карактеристике (Таб. 1) имају мали утицај на фотокаталитичку ефикасност (табела 26.), што сугерише да је присуство оксида који су декорисали површину P25 кључни фактор.

4.2.3.2. Утицај неорганских анјона

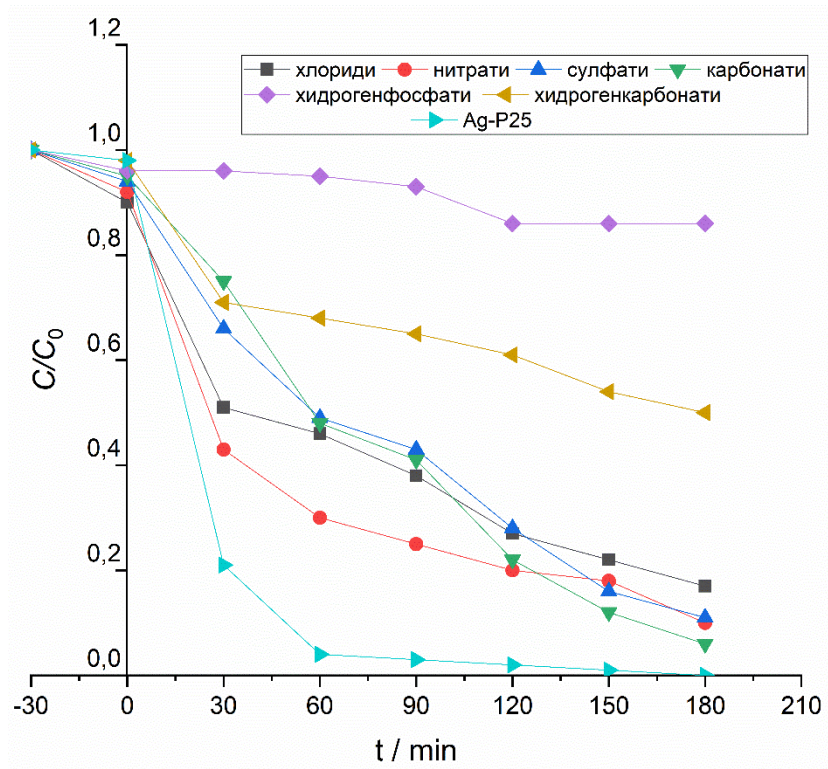
Узимајући у обзир утицај јона који су обично присутни у природној води, неопходно је да се добије реална слика о могућој примени произведених катализатора у реалним системима. Водене средине често садрже велике количине соли, а неколико студија је показало да неорганске соли из воде значајно утичу на фотодеградацију органских молекула [286,287,291]. С тим у вези, истражен је утицај неколико различитих анјона, укључујући хлоридни, нитратни, сулфатни, карбонатни, хидрогенфосфатни и хидрогенкарбонатни, на фотокаталитичку разградњу Тф-Ме. На основу података из реке Дунав, сви анјони (као натријумове соли) су испитивани у количинама које су биле еколошки релевантне [292]. Табела 27. и слике 49., 50. и 51. представљају добијене резултате при стандардним условима експеримената ($C_{\text{Тф-Ме}}=5 \text{ mg/l}$, $C_{\text{кат}}=0,07 \text{ g/l}$, $\text{pH}=5,5$).

Табела 27. Константе брзина и полувреме фотокаталитичких реакција са и без присуства додатих јона

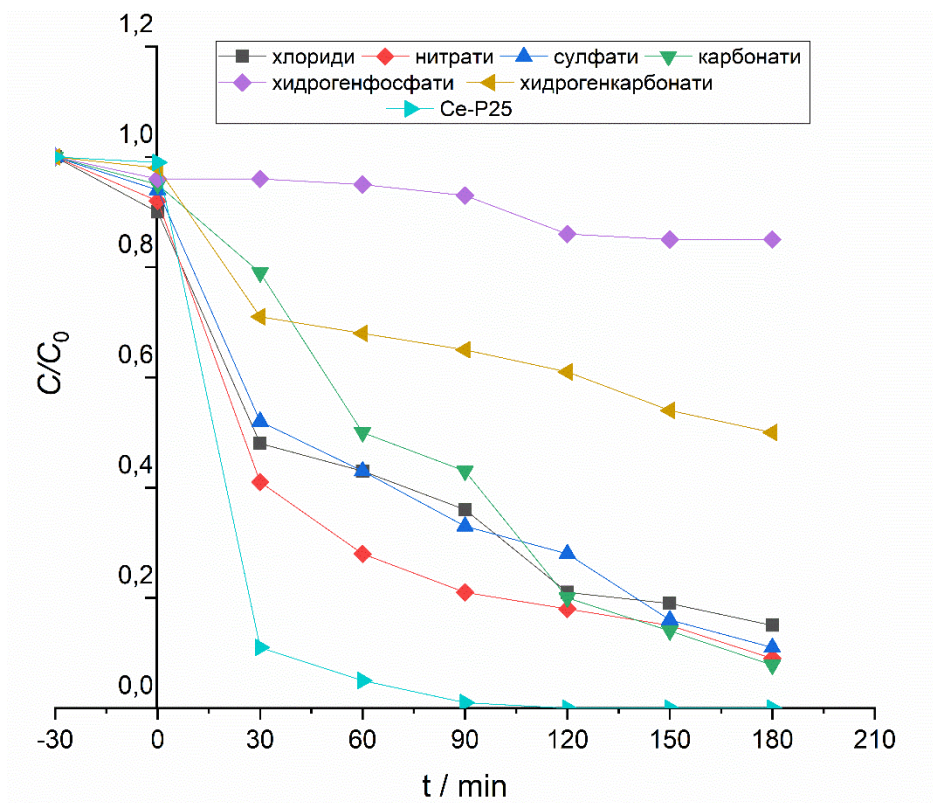
јон	додатих јона					
	P25		Ag-P25		Ce-P25	
	k / min^{-1}	DT_{50} / min	k / min^{-1}	DT_{50} / min	k / min^{-1}	DT_{50} / min
Без јона	0,0270	40,31	0,0342	17,77	0,0524	15,51
Cl^-	0,0105	58,53	0,0109	43,11	0,0329	28,26
NO_3^-	0,0123	18,34	0,0273	28,41	0,0433	22,31
SO_4^{2-}	0,0110	54,58	0,0139	60,19	0,0223	31,12
CO_3^{2-}	0,0090	59,91	0,0117	60,81	0,0110	58,36
HPO_4^{2-}	0,0009	630,13	0,0009	770,16	0,0010	693,15
HCO_3^-	0,0179	94,46	0,0103	161,19	0,0101	169,06



Слика 49. Утицај различитих анјона на фотокаталитичку разградњу Тф-Ме у систему са P25



Слика 50. Утицај различитих анјона на фотокаталитичку разградњу Тф-Ме у систему са Ag- P25



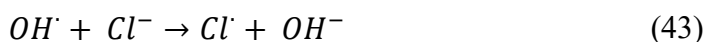
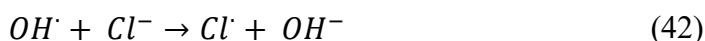
Слика 51. Утицај различитих анјона на фотокаталитичку разградњу Тф-Ме у систему са Ce- P25

Резултати анализе вредности k и DT_{50} у табели 11. показују да јони могу имати мањи или већи утицај на фотокаталитичку деградацију. Уопштено говорећи, разлагање Тф-Ме је било инхибирано свим солима. Код свих употребљених катализатора, HPO_4^{2-} индуковао је највећи инхибиторни ефекат на фотокаталитички процес. Анјон HPO_4^{2-} има највећи ефекат на смањење брзине реакције код P25, док NO_3^- има најмањи ефекат код синтетичких катализатора. На основу добијених резултата ефекти додатних анјона могу се распоредити на следећи начин: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$.

Када се Ag-P25 и Ce-P25 користе у систему са додатним солима, степен разлагања Тф-Ме донекле варира од случаја када је коришћен P25. Од нижих ка вишим утицајем анјонима, брзина разградње Тф-Ме у њиховом присуству је следећа: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < (\text{SO}_4^{2-}$ за Ce-P25 и CO_3^{2-} за Ag-P25) $< \text{HCO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$. Уочен је изразит утицај и на кинетику разградње код оба материјала (Ag-P25 и Ce-P25). Нижа стопа разградње Тф-Ме у узорку воде са додатним јонима за разлику од оне у дестилованој води је највероватније због присуства неутрализатора $\bullet\text{OH}$ радикала. За разлику од случаја дестиловане воде, ово ће смањити количину $\bullet\text{OH}$ која је доступна за разградњу Тф-Ме.

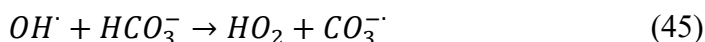
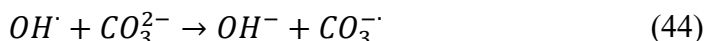
Штавише, уобичајени неоргански анјони речне воде као што су Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др. могу се компетитивно везати за површину фотокатализатора, успоравајући брзину деградације. Смањена стопа разградње негативно утиче на цео процес деградације загађујућих материја. Детаљно објашњење инхибиторних ефеката сваког додатног јона у третираном раствору је дато у наставку, заједно са једначинама.

Хлориди. Уочено је смањење фотокаталитичке ефикасности након додавања јона хлора у реакциони систем. Ово се може објаснити компетитивном адсорпцијом хлоридних јона са другим јонима који настају током реакције, као и интеракцијама између поменутих јона и радикала које формира $h_{\text{ВЗ}}^+$ (једначина 41) које су резултат редокс реакција на површини катализатора [293].



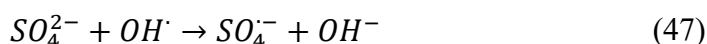
Док је производња хлорних радикала постепена, накнадна конверзија у хлоридне анјоне се дешава тренутно (једначина 42). Ови анјони имају способност да оклудирају слободна места на површини катализатора која су доступна за $h_{\text{ВЗ}}^+/e_{\text{ПЗ}}^-$ трансфер/рекомбинацију; дакле они су инхибитори фотокатализе (једначина 43).

Карбонати. Запажена смањена фотодеградација Тф-Ме када су били присутни карбонатни јони може се објаснити потенцијалом карбонатних јона да уклоне и заробе хидроксилне радикале (једначине 43 и 44).



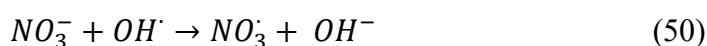
Као резултат тога што ови јони блокирају активна подручја на површини катализатора, мање је каталитичких интеракција са Тф-Ме и његовим интермедијерима. Када се користе Ag-P25 и Ce-P25, овај јон има најмањи инхибиторни утицај, док применом P25 има други најмањи утицај.

Сулфати. Такође је истражен ефекат сулфатних јона на фоторазградњу Тф-Ме. Уочена је нижа константа брзине него у идентичној реакцији без додавања сулфатних јона, као у ранијим тестовима.



Претходно наведене реакције показују да се додатни сулфатни јони комбинују са постојећим h_{VB}^+ да би створили $SO_4^{\cdot-}$ радикале, који ометају распад Тф-Ме и смањују реактивност система [293]. Као и хлоридни анјони, они такође утичу на процес конкурентском адсорпцијом. Реакција SO_4^{2-} са h_{VB}^+ и OH^{\cdot} је представљена првом и другом реакцијом (једначине 46 и 47). Производ обе реакције био је $SO_4^{\cdot-}$. У поређењу са позитивним рупама и хидроксилним радикалима, произведени радикал је мање реактиван. У следећој фази, формиран $SO_4^{\cdot-}$ може да реагује са присутним електронима да би створио SO_4^{2-} анјон (једначина 48). Када су присутни сулфатни анјони, фотокаталитички процес се одвија мало брже него када су присутни хлориди (трећи најнижи ред од свих јона за све катализаторе).

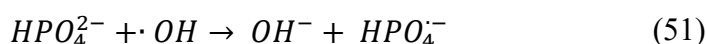
Нитрати. При додатку нитратних јона установљено је да то инхибира фотокатализу. Слично хлоридима, овај феномен се може објаснити конкурентском/компетитивном адсорпцијом. Због блокирања активних места на површини катализатора изазваног већим јонским радијусом нитратних јона, реакција је спорија, а инхибиција већа. Додатно, присутни нитратни јони имају способност да реагују са хидроксилним радикалима и позитивним рупама, што ће смањити активност катализатора (једначине 49 и 50) [293].



Хидрогенфосфати. Присуство HPO_4^{2-} имало је највећи инхибиторни ефекат на разградњу Тф-Ме. Адсорпција више HPO_4^{2-} на површини катализатора може објаснити највеће смањење у односу на све јоне до сада. Објашњење овог феномена лежи у чињеници да је HPO_4^{2-} јон већи од осталих јона, што ће резултирати бољом покривеношћу површине и повећаним расипањем светлости, што су примарни узроци смањења Тф-Ме разлагања. HPO_4^{2-} делује као неутрализатор $h_{VB}^+/\bullet OH$ током фоторазлагања Тф-Ме, што га чини важним.

За оба синтетичка катализатора, истражен је утицај динатријум-хидроген-фосфата (Na_2HPO_4) на процес фотокаталитичке деградације воденог раствора Тф-Ме. При високим концентрацијама HPO_4^{2-} , инхибиторни утицај HPO_4^{2-} на оксидацију Тф-Ме се увећао код

оба фотокатализатора. Реакција између хидроген фосфата (HPO_4^{2-}) и хидроксил радикала ($\bullet\text{OH}$) је повезана са овим инхибиторним ефектом (једначина 51):



Вишак HPO_4^{2-} инхибира фотодеградацију полутанта. Поред тога, доказано је да јони HPO_4^{2-} имају способност да „троше” $\bullet\text{OH}$ и производе еквивалентне анјонске радикале, $\text{HPO}_4^{\bullet-}$, који инхибирају даљи процес оксидације [294].

Хидрогенкарбонати. HCO_3^- је показао значајано негативан утицај на распад Тф-Ме. Генерисани хидроксилни радикали могу бити уклоњени помоћу HCO_3^- (једначине 52 и 53). Сходно томе, присуство HCO_3^- спречава даљу разградњу полутаната.



4.2.3.3. Хемијска потрошња кисеоника

За већину органских материја у природним или отпадним водама не постоје максималне дозвољене концентрације (МДК) које утврђује национално тело. Као резултат тога, праћење вредности ХПК индустријских отпадних вода је практичан начин да се процени квалитет воде и утврди да ли она има потенцијалне ефекте на жива бића. Резултати су приказани у табели 28.

Табела 28. Израчунате вредности ХПК током фотокаталитичке деградације

Узорци	ХПК /mg O ₂ /l
Тф-Ме ₀	1255
Тф-Ме _{1/2}	1360
Тф-Ме ₁	26

Вредности ХПК су се мењале током времена, прво показујући спор пораст, а затим нагли пад. То сугерише на комплексан процес деградације Тф-Ме. Ниска вредност ХПК у потпуно деградираном узорку фунгицида указује на то да у третираном раствору пестицида нема органских или неорганских хемикалија које троше кисеоник. Када је праћена фотолитичка деградација Тф-Ме, настале вредности ХПК (1350 mg O₂/l након 2 h, и 1054 mg O₂/l након 4 h) су биле високе за критеријуме квалитета реципијената класа I, II и III, што још једном показује колико је процес фотолизе неадекватан из перспективе животне средине. Тако је потврђено да укупна разградња применом фотокатализе задовољава постојеће еколошке захтеве за испуштање у животну средину или за поновну употребу у индустријском процесу производње пестицида [295].

4.2.3.4. Квантни прорачуни

Упоредо са мерењем деградационе ефикасности, израчунати су квантни приноси (Φ) за фотокаталитичке тестове деградације Тф-Ме. Приликом припреме фотолита, након цртања стандардне калибрационе криве, утврђено је да запремина фотолита од 0,2 ml даје најбољу вредност корелационог параметра R^2 , те су сва даља мерења вршена при овој запремини. Добијени подаци су приказани у табели 29.

Табела 29. Израчунати квантни приноси фотокаталитичких реакција ($pH = 5,5$ и $t = 25^\circ C$)

$C_{Tф-Ме} / mg/l$	P25	Ag-P25	Ce-P25
5	0,340	0,440	0,670
10	0,170	0,250	0,330

За исту концентрацију Тф-Ме, квантни приноси реакција у присуству Ce-P25 били су 0,67 и 0,33, док су квантни приноси у систему са Ag-P25 били 0,44 и 0,25, за концентрације 5 и 10 mg/l Тф-Ме, редом за оба катализатора. Измерене вредности су биле знатно веће од оних у систему са стартним P25, код кога су вредности Φ биле 0,34 и 0,17. Веће вредности Φ могу се објаснити могућности да систем апсорбује већи број фотона чиме је значајно убрзана разградња присутног полутанта. Добијени резултати су у складу са претходним испитивањима ових материјала, подржавајући значај модификације површине почетног материјала.

Промене у брзини деградације Тф-Ме могу бити резултат интеракција између додатих анјона и структурних фрагмената или интермедијара генерисаних из матичног молекула. Да би се боље разумео механизам фотодеградације Тф-Ме у систему са додатим јонима, праћене су вредности Φ ових реакција (табела 30.).

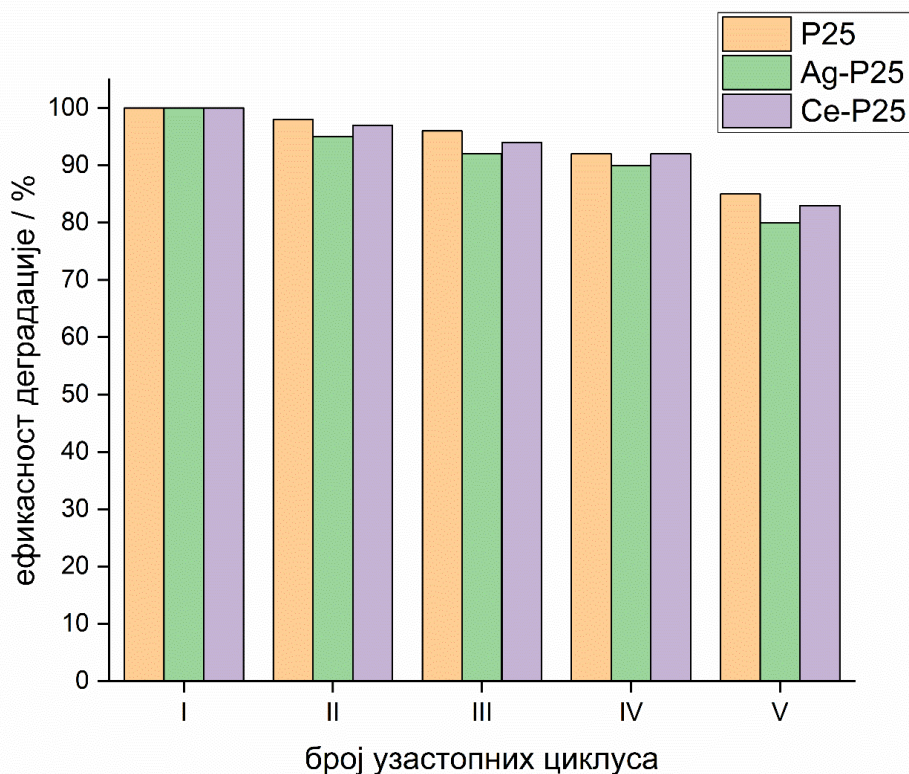
Табела 30. Вредности квантог приноса при реакцијама са унетим анјонима

анјони	P25	Ag-P25	Ce-P25
Cl ⁻	0,134	0,139	0,141
NO ₃ ⁻	0,157	0,171	0,171
SO ₄ ²⁻	0,144	0,159	0,169
CO ₃ ²⁻	0,167	0,178	0,180
HPO ₄ ²⁻	0,012	0,022	0,022
HCO ₃ ⁻	0,055	0,088	0,089

Резултати у табелама 29. и 30. показују да се Тф-Ме брже фоторазлаже када нису присутни додатни јони у систему, што је у складу са претходним испитивањем [296]. Већ је објашњено и показано једначинама да присутни јони могу интераговати са оксидатним врстама, па тако и са присутним фотонима, прелазећи из једног у друго оксидативно стање.

4.2.3.5. Испитивање стабилности катализатора

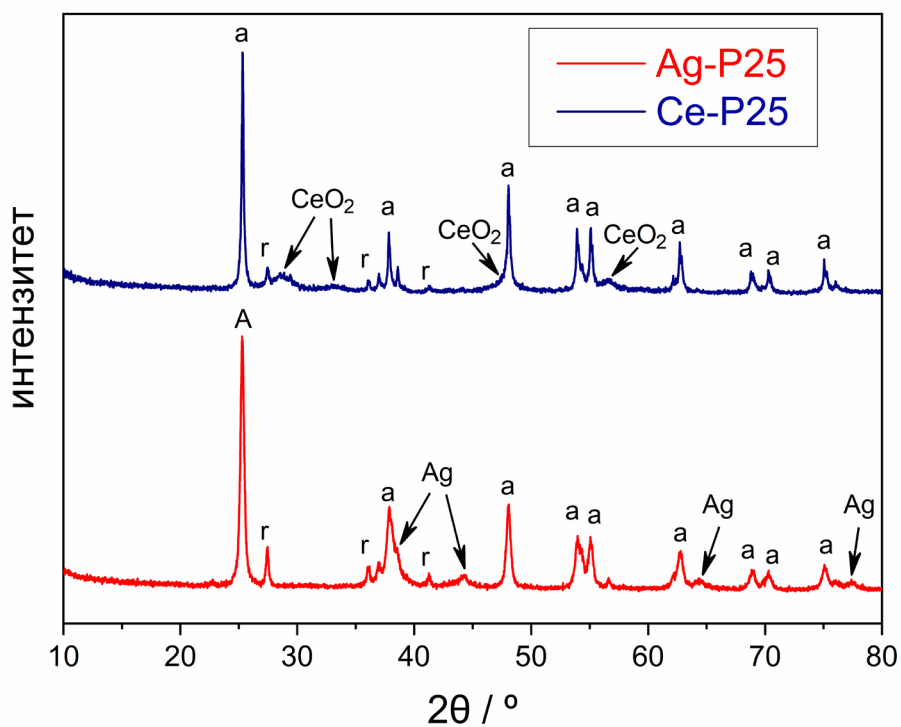
Последња фаза тестирања фотокатализатора била је испитивање њихове постојаности и ефикасности. На слици 52. приказани су резултати промене ефикасности деградације Тф- Ме у систему са три различита катализатора током пет узастопних циклуса рада. Тако су, при оптималним радним условима, испитани конзистентности и животни век синтетизованих фотокатализатора.



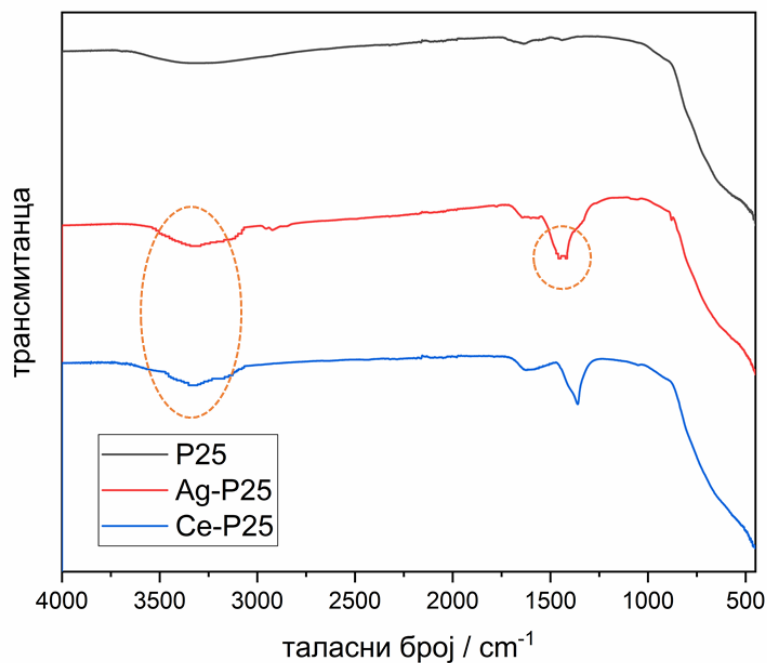
Слика 52. Поређење ефикасности уклањања фунгицида у 5 редних циклуса деградације ($C_{\text{Тф-Ме}} = 5 \text{ mg/l}$; $C_{\text{кат}} = 0,07 \text{ g/l}$)

По окончању трећег циклуса, показало се да моћ деградације Ag-P25 катализатора благо опала са 100% на 90%, док је ефикасност Ce-P25 умањена на 93%. Резултати указују на добру стабилност материјала, као резултат јаких веза између депонованих Ag_2O и CeO_2 и површине P25. Током испирања катализатора након сваког циклуса, реакције на присуство сребра или церијума у процедурном раствору су биле негативне. Након петог циклуса, активности Ag-P25 и Ce-P25 су пале на 80% и 82%, редом. На основу резултата, види се да је комерцијални P25 најстабилнији, док Ag-P25 и Ce-P25 постепено губе ефикасност, при чему Ce-P25 има минималну предност у односу на први.

Након петог циклуса употребе, снимљени су XRPD и FTIR спектри и приказани на сликама 53. и 54.



Слика 53. Дифрактограмска анализа након петог циклуса катализатора



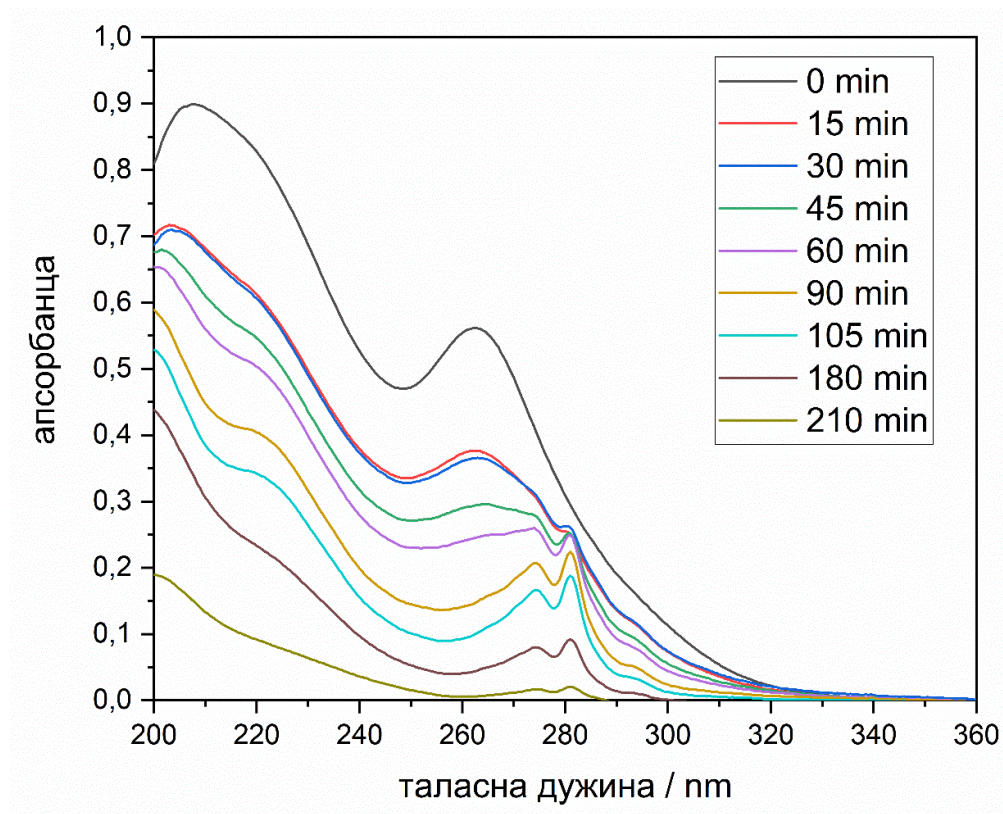
Слика 54. Испитивање структуре површине катализатора након петог оперативног циклуса

Након петог циклуса рада, структурна анализа ових материјала показује стабилност и издржљивост произведених фотокатализатора. Као што је приказано на слици 53. није детектован никакав фазни померај при дифракцији X -зрака на материјалу. Овај исход

потврђује да су припремљени материјали довољно постојани за употребу у оперативним условима. Интеракција површине катализатора са молекулима воде резултирала је вибрацијом широке везе која се види у FTIR спектру на слици 54., на $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. Друга промена је примећена на 1470 cm^{-1} , где је пик који је резултат интеракције Ag-TiO₂ имао мало мањи интензитет, што подржавају једначине 37-39. Ово може бити узрок смањене активности фотокатализатора Ag-P25 у поређењу са Ce-P25. Из свега наведеног, може се закључити да произведени фотокатализатори имају високу механичку отпорност на примењене експерименталне услове.

4.2.4. Аналитика процеса деградације и DFT прорачуни

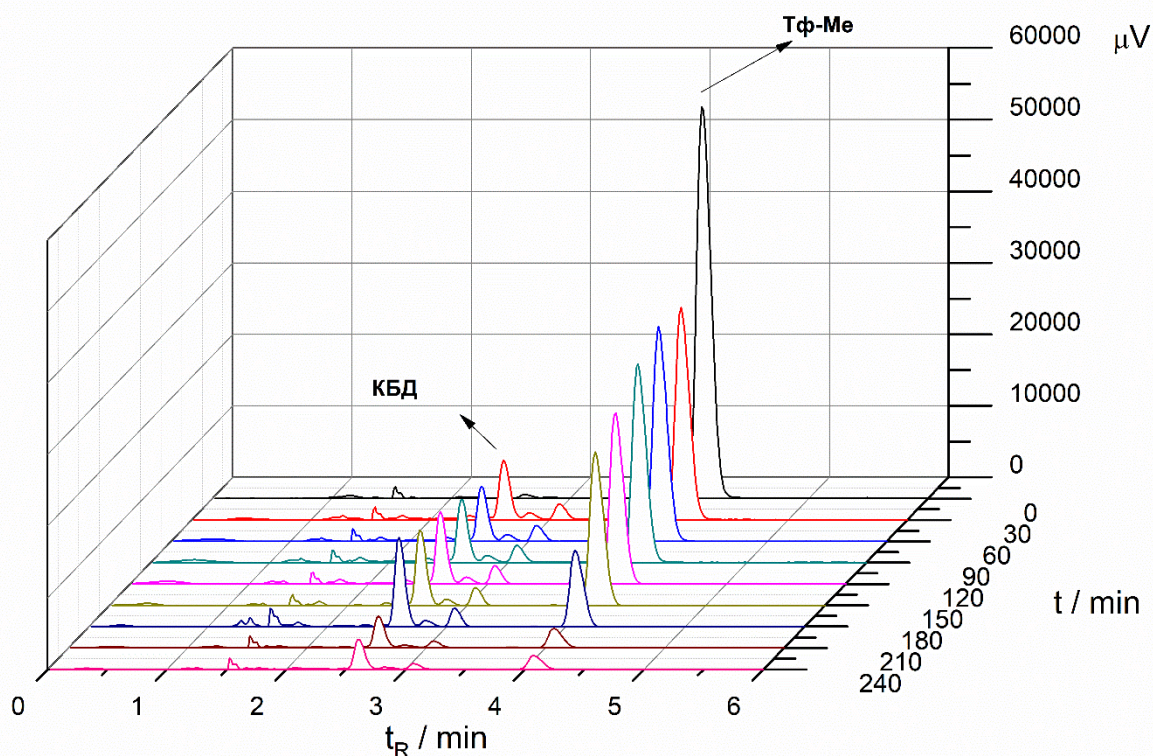
Заједно са одређивањем структура пронађених фрагмената, значајан део овог рада је квантитативно праћење промене концентрације Тф-Ме у зависности од времена и њених производа распадања. Применом P25 добијени су недовољно добри резултати смањења концентрације Тф-Ме у систему (слика 55.), те се у даљим тестовима користио најефикаснији катализатор Ce-P25.



Слика 55. УЛ спектар деградације Тф-Ме у систему са P25

Најефикаснији катализатор Ce-P25 је коришћен за прикупљање података о варијацијама концентрације Тф-Ме и КБД током времена коришћењем HPLC и HPLC-MS анализе.

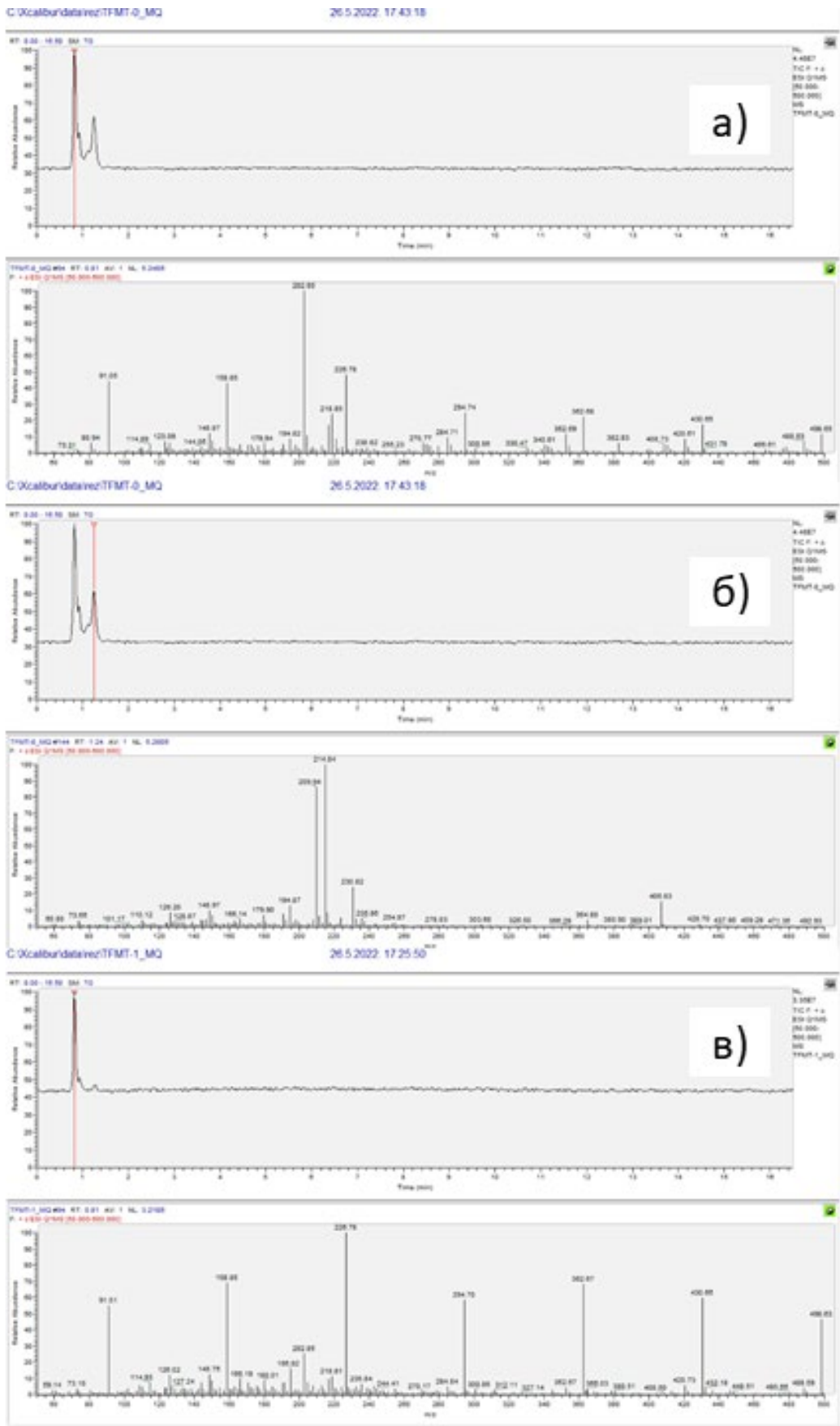
3D хроматограми су приказани на слици 56.



Слика 56. HPLC анализа Тф-Ме и фотопродукта током времена
($C_{\text{Тф-Ме}} = 5 \text{ mg/l}$, $C_{\text{Ce-P25}} = 0,07 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5,5$)

На основу ретенционих времена и карактеристичних пикова, утврђено је да су Тф-Ме и КБД примарни детектоване супстанце, што је у складу са другим резултатима [53–55]. Примећено је да са временом концентрација Тф-Ме у раствору опада, док се концентрација главног продукта КБД у средишњем делу реакционог времена повећава и одржава константом што показује његову постојаност.

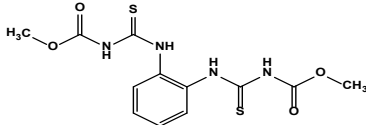
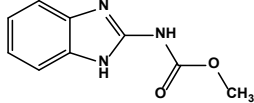
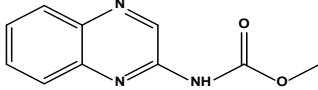
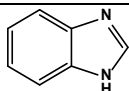
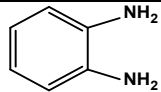
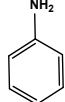
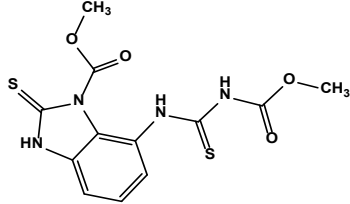
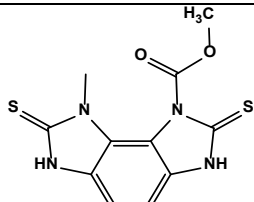
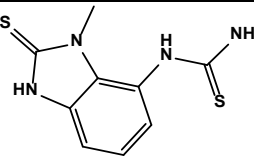
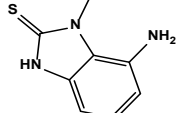
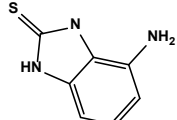
Физички симетрични Тф-Ме молекул подлеже фоторазградњи генеришући разне нуспроизводе. Применом HPLC-MS/MS методе, добијени су спектри који су помогли у дефинисању могућих путева деградације (слика 57.).



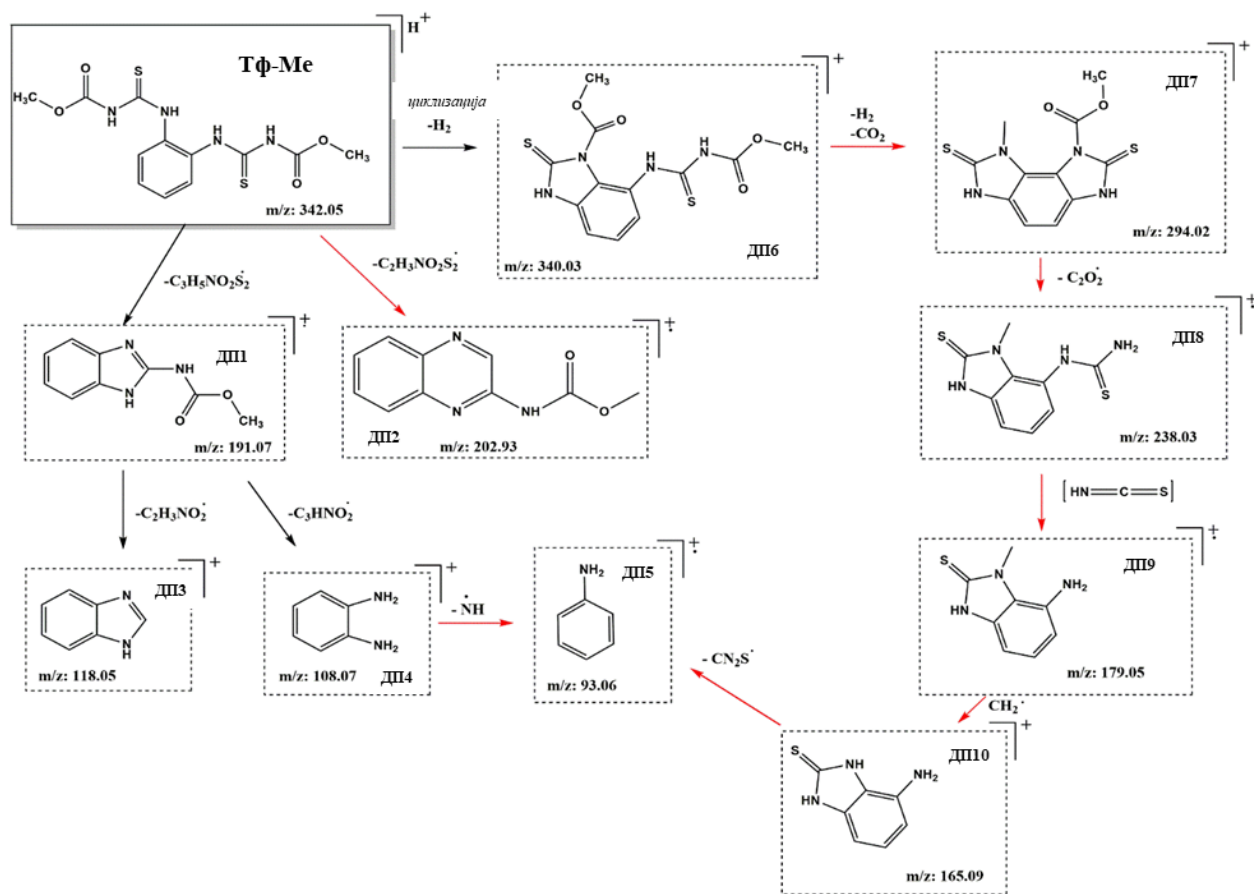
Слика 57. HPLC-MS/MS хроматограми и одговарајући спектри узорка а) Тф-Ме₀, б)Тф-Ме_{1/2} и в) Тф-Ме₁

Сви детектовани деградациони производи (ДП) са слике 57. заједно са структурама и вредностима m/z су наведени у табели 31.

Табела 31. Детектовани ДП приликом разградње Тф-Ме

Скаћен назив	m/z	Формула
Тф-Ме	342,39	
ДП1	191,19	
ДП2	202,93	
ДП3	118,05	
ДП4	108,07	
ДП5	93,13	
ДП6	340,37	
ДП7	294,02	
ДП8	238,03	
ДП9	179,05	
ДП10	165,09	

Предложени путеви трансформације интермедијара Тф-Ме су приказани на слици 58.



Слика 58. Претпостављени путеви деградације Тф-Ме под утицајем симулисаног Сунчевог зрачења ($C_{\text{Тф-Ме}} = 5 \text{ mg/l}$, $C_{\text{Ce-P25}} = 0,07 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5,5$)

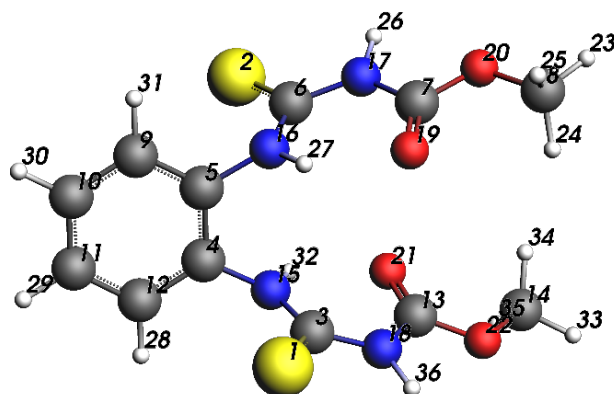
Након 2 h излагања индукованом зрачењу Сунца, пронађено је десет различитих ДП Тф-Ме. Током праћења фотодеградацију, примећена су три пута деградације. Три различита ДП су формирана из протонваног Тф-Ме ($m/z = 342,05$): ДП1 (метил (1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)карбамат) на $m/z = 191,07$, ДП2 (метил хиноксалин-2-илкарбамат) на $m/z = 202,93$, и ДП6 (метил 7-(3-(метоксикарбонил)-тиоуреидо)-2-тиоксо-2,3-дихидро-1*H*-бензо[*d*]имидазол-1-карбоксилат: $m/z = 340,03$ Надаље, прекидом *C-N* карбаматне везе, уклањање метилкарбаматног радикала из ДП1 резултирало је стварањем ДП3 катјона (1*H*-бензо[*d*]имидазол катјон) ($m/z = 118,05$) Штавише, ДП1 се превео и у ДП4 (бензен-1,2-диамин) са $m/z = 108,07$. Након што је амонијак уклоњен из ДП4, добијен је ДП5 фрагмент (анилин) са $m/z = 93,13$.

Стварање ДП2, или метил-хиноксалин-2-илкарбамата, из Тф-Ме представља још један потенцијални пут за разградњу. Као што су Курас-Хадеф и сар. објаснили, овај механизам се јавља приликом интра- и интермолекуларном одвајању водоника [297].

Да будемо прецизнији, Тф-Ме молекул је промењен у ДП6 циклизацијом једног од његових алифатских ланаца. Након тога, фрагмент ДП7, који је детектован на $m/z = 294,02$ (метил 8-метил-2,7-дителиоксо-3,6,7,8-тетрахидробензо[1,2-*d*:3,4-*d'*]диимидазол-1(2*H*)-карбоксилат), настаје сличном циклизацијом и избацивањем водоника и угљеник(IV)-оксида. Штавише, 1-(3-метил-2-тиоксо-2,3-дихидро-1*H*-бензо[*d*]имидазол-4-ил)тиоуреа, или ДП8, је добијена из ДП7. Следећа фаза је била уклањање *HNCS* из ДП8 да би се створио ДП9 (7-амино-1-

метил-1,3-дихидро-2*H*-бензо[*d*]имидазол-2-тион), што резултира мерењем $m/z = 179,05$. Након што је метил радикал избачен, произведен је ДП10 ($m/z=165,09$) (4-амино-1,3-дихидро-2*H*-бензо[*d*]имидазол-2-тион), а крајњи производ је депротонирани тиоуреа-анилин.

На основу откривених производа деградације, теорија функционалне густине (ДФТ) имала је за циљ да одреди подложност локација у молекулу Тф-Ме на радикалне нападе. Оксидација фотокатализом производи реактивне хидроксилне радикале ($\cdot\text{OH}$). Када се полупроводници, попут TiO_2 , осветле, фотоиндуковане h^+ реагују са адсорбованим молекулима воде да би произвеле веома реактиван $\cdot\text{OH}$ који може још више да разгради органске полутанте [298]. Израчунате су Фукуи функције за Тф-Ме молекул (слика 59.).



Слика 59. Структура Тф-Ме са означеним значајним молекулима (C-црна, O-црвена, N-плава, S-жута)

Функције f^0 , f^+ , and f^- – које указују на подложност места радикалном, нуклеофилном и електрофилном нападу, редом – израчунате из Хиршфилдових напона. Добијене вредности су приказане у табели 32.

Табела 32. Фукуи индекси за Тф-Ме

Број атома	Наелектрисање атома	f^0	f^+	f^-
1	-0,2553	0,198	0,130	0,266
2	-0,2559	0,200	0,131	0,269
3	0,1056	0,039	0,051	0,027
6	0,1057	0,040	0,052	0,027

На основу података из табеле 32., атоми S_1 , S_2 , C_3 и C_6 су најрањивији на напад $\cdot\text{OH}$ радикала, према вредностима f^0 . Пошто су $C=S$ везе најподложније промени у Тф-Ме молекулу, очекује се да ће радикалски напад на ове делове бити први корак у путу фотодеградације. Са f^- индексом од 0,26, S атоми су такође најнуклеофилнији атоми у Тф-Ме молекулу.

4.2.5. Екотоксикологија продуката деградације

Процесу фотокаталитичке деградације узорака раствора Тф-Ме надовезала су се екотоксиколошка иситивања.

Статистички значајна смртност најпре регистрована је код 72 hpf ембриона зебрице изложених недеградираном раствору Тф-Ме (Тф-Ме₀). До краја периода излагања, смртност је прогресивно расла, али једино у третману са највећом концентрацијом ($p < 0,01$; табела 33.).

Табела 33. Учесталост токсичног ефекта (%) праћених у различитим развојним стадијумима ембриона *Danio rerio*, током излагања серији концентрација недеградираног узорка – Тф-Ме₀

Време	Параметар	Концентрација (mg ac/l)				
		0 ^b (0 ^a)	0,625 ^b (0,45 ^a)	1,25 ^b (0,9 ^a)	2,5 ^b (1,8 ^a)	5 ^b (3,6 ^a)
22 hpf	смртност	0,8±2,0	0±0	0±0	0±0	0±0
	кашњење у развоју	0±0	0±0	0±0	0±0	5±8,7*
48 hpf	смртност	0,8±2,0	0±0	0±0	1,7±2,9	3,3±5,8
	изваљивање	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
72 hpf	смртност	0,8±2,0	1,7±2,9	0±0	1,7±2,9	13,3±10,4**
	изваљивање	39,6±22,7	38,9±28,2	50,0±17,3	37,4±6,5	25,0±7,6
96 hpf	смртност	0,8±2,0	1,7±2,9	0±0	1,7±2,9	48,3±16,1**
	изваљивање	97,5±4,2	98,3±2,9	98,3±2,9	98,3±2,9	71,3±19,7
120 hpf	смртност	0,8±2,0	1,7±2,9	1,7±2,9	1,7±2,9	58,3±12,6**
	изваљивање	100±0	98,3±2,9	100±0	100±0	86,7±13,7
	едеми	3,5±6,4	5,2±5,3	0±0	18,6±2,5**	100±0**
	деформације кичме	2,5±4,2	12,2±8,2*	13,6±3,1*	32,1±7,1**	85,7±24,7**
	дужина (µm)	3653±140,3	3606±164,2	3576±157*	3363±248,8**	2871±307,9**

Учесталост ефеката (у %) за морталитет и малформације приказана је из три поновљена експеримента (по 60 ембриона) са стандардном девијацијом,

Статистички значајна разлика у односу на контролу - * ($p < 0,05$), ** ($p < 0,01$) и – није процењено због морталитета

а измерена концентрација

б номинална концентрација

Насупрот томе, значајан морталитет је примећен код 22 hpf ембриона, у третманима са 2,5 и 5 mg/l, изложених делимично деградираном раствору Тф-Ме – Тф-Ме_{1/2}, али није регистровано повећање токсичности са временом (табела 34.).

Табела 34. Учесталост токсичног ефекта (%) праћених у различитим развојним стадијумима ембриона *Danio rerio*, током излагања серији делимично деградираног узорка – Тф-Ме_{1/2}

Време	Параметар	Концентрација (mg ac/l)				
		0 ^б (0 ^а)	0,625 ^б (0,45 ^а)	1,25 ^б (0,9 ^а)	2,5 ^б (1,8 ^а)	5 ^б (3,6 ^а)
22 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	40,0±10,0**	100±0**
	кашњење у развоју	0±0	0±0	0±0	34,7±25,8**	-
48 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	43,3±10,4**	100±0**
	изваљивање	0±0	0±0	0±0	0±0	-
72 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	43,3±10,4**	100±0**
	изваљивање	22,5±23,4	36,7±10,4	36,7±7,6	25,8±11,3	-
96 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	43,3±10,4**	100±0**
	изваљивање	96,7±4,1	91,7±2,9	95,0±0	41,6±24,6*	-
120 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	43,3±10,4**	100±0**
	изваљивање	100±0	98,3±2,9	100±0	45,7±20,8*	-
	едеми	2,5±2,7	5,0±8,7	1,7±2,9	100±0**	-
	деформације кичме	18,3±6,1	17,1±8,4	10,0±5,0	100±0*	-
	дужина (µm)	3685±184	3639±284,8	3751±195	2516±270,6**	-

Учесталост ефеката (у %) за морталитет и малформације приказана је из три поновљена експеримента (по 60 ембриона) са стандардном девијацијом,

Статистички значајна разлика у односу на контролу - * ($p < 0,05$), ** ($p < 0,01$) и – није процењено због морталитета

а измерена концентрација

б номинална концентрација

До краја периода излагања није било смртности код мебриона излаганих деградираном узорку – Тф- Ме₁ (табела 35.).

Табела 35. Учесталост токсичног ефекта (%) праћених у различитим развојним стадијумима ембриона *Danio rerio*, током излагања серији концентрација потпуно деградираног узорка – Тф-Ме₁

Време	Параметар	Концентрација (mg ac/l)				
		0 ^б (0 ^а)	0,625 ^б (0,45 ^а)	1,25 ^б (0,9 ^а)	2,5 ^б (1,8 ^а)	5 ^б (3,6 ^а)
22 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
	кашњење у развоју	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
48 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
	изваљивање	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
72 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
	изваљивање	68,0±15,7	86,7±7,6	65,0±25,0	0±0**	0±0**
96 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
	изваљивање	99,0±2,2	100±0	98,3±2,9	43,3±10,4**	10,0±10,0**
120 hpf	смртност	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
	изваљивање	100±0	100±0	98,3±2,9	100±0	100±0
	едеми	2,0±2,7	0±0	1,7±2,9	0±0	1,7±2,9
	деформације кичме	1,0±2,3	0±0	0±0	3,3±2,9	16,7±7,6**
	дужина (µm)	3822±153,3	3852±88,9	3822±246,4	3773±114,4	3613±458,9**

Учесталост ефеката (у %) за морталитет и малформације приказана је из три поновљена експеримента (по 60 ембриона) са стандардном девијацијом,

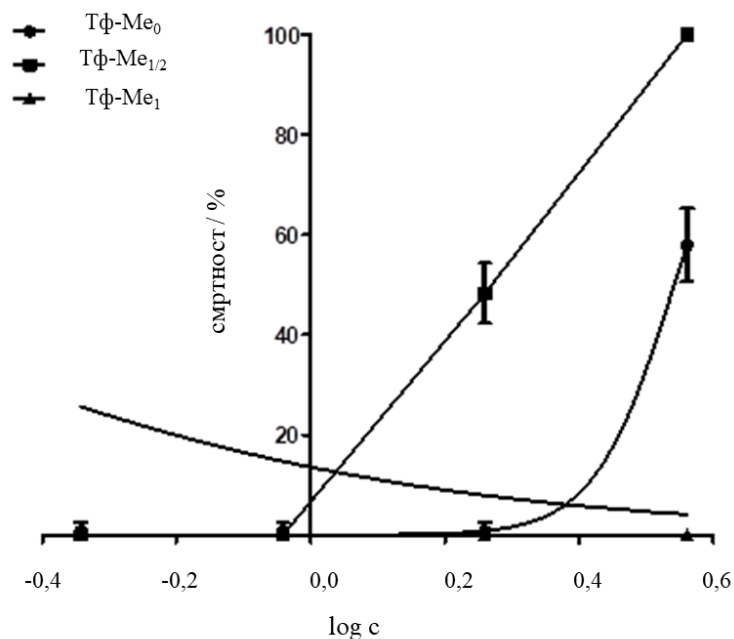
Статистички значајна разлика у односу на контролу - * ($p < 0,05$), ** ($p < 0,01$) и – није процењено због морталитета

а измерена концентрација

б номинална концентрација

У завршној фази истраживања (120 hpf, слика 60.), вредност LC₅₀ за раствор Тф-Ме₀ била је 3,5 mg/l, а за Тф-Ме_{1/2} 1,8 mg/l. С друге стране, раствор Тф-Ме₁ није испољио токсично деловање, тако да није било могуће утврдити LC₅₀ (Таб. 16). Повећање токсичности узорка Тф-Ме_{1/2} може бити објашњено стварањем КБД примарним производом деградације Тф-Ме [48,299]. Овај метаболит добро је познат по својим токсичним својствима [300–302], а утврђено је да је за ембрионе зебрице средња смртна доза (96 hpf LC₅₀) 1,76 mg/l. Концентрација КБД након 60 min фотодеградације при концентрацији Тф-Ме од 10 mg/l била је 1,26 mg/l, а израчуната LC₅₀ вредност код 120 hpf ембриона била је 0,16 mg/l [129].

Резултати добијени у оквиру ове дисертације нису у сагласности са резултатима Андраде (Andrade) и сар. [301], у нашем истраживању КБД је испољио већу токсичност, што може бити последица могућег синергистичког утицаја са другим интермедијарним производима разградње. Ипак, резултати нашег истраживања указују да је токсичност КБД су у истом опсегу за ембрионе зебрице и друге врсте риба [302,303].



Слика 60. Регресионе криве дозне зависности смртности за узорке Тф-Ме (почетни, делимично и потпуно деградиран). Свака тачка представља средњу и стандардну грешку

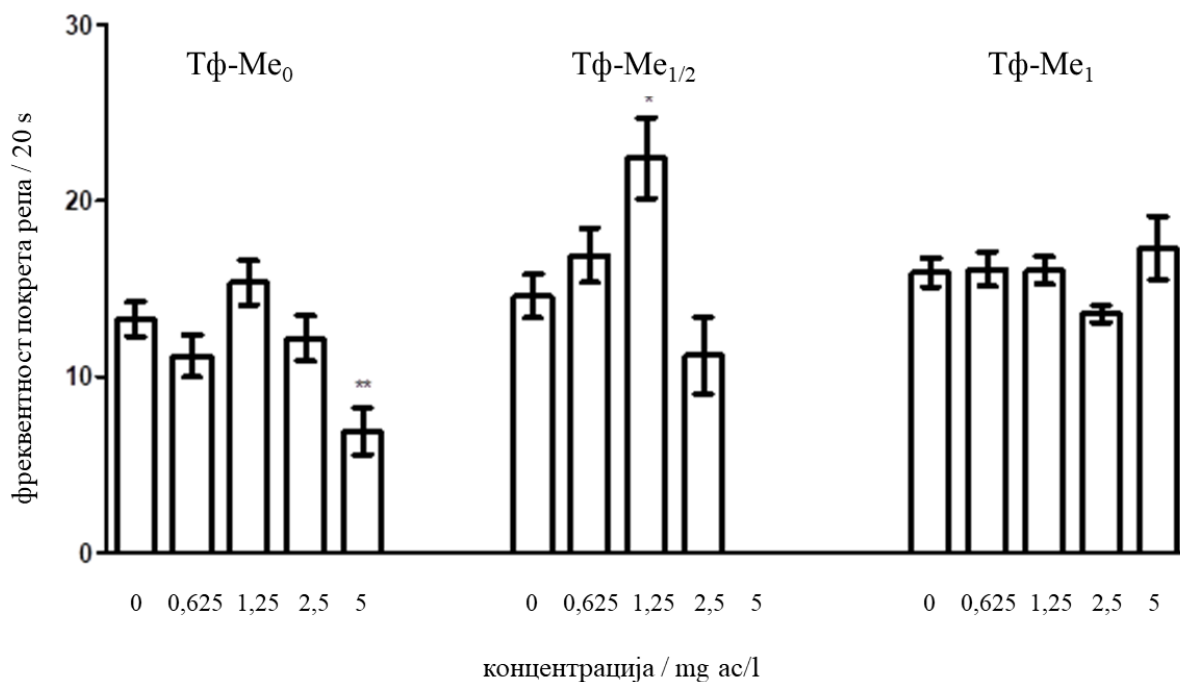
Табела 36. Средња смртна концентрација (LC_{50}), средња ефективна концентрација (EC_{50}) са 95% интервалом поверења у загради, индекс тератогености (ТИ), концентрација без штетног ефекта (NOEC) и најнижа концентрација са штетним ефектом (LOEC) за смртност и деформације ембриона зебрица изложених серији концентрација Тф-Ме пре деградације (Тф- Me_0), делимично деградираног (Тф- $Me_{1/2}$) и потпуно деградираног (Тф- Me_1)

mg ac/l	Тф- Me_0	Тф- $Me_{1/2}$	Тф- Me_1
^a LC_{50}	3,5 ± 3,6 (3,2-3,8)	~1,8	-
^b EC_{50}	2,0 ± 4,5 (1,8-2,4)	1,1 ± 9,6 (0,2-7,7)	7,2 ± 5,3 (4,1-12,4)
ТИ	1,8	1,6	-
NOEC	<0,625 ^b (<0,45 ^a)	1,25 ^b (0,9 ^a)	2,5 ^b (1,8 ^a)
^a EC_{10}	1,25	0,9	2,8
LOEC	0,625 ^b (0,45 ^a)	2,5 ^b (1,8 ^a)	5 ^b (3,6 ^a)

Средње смртоносне концентрације (LC_{50}), средње ефективне концентрације (EC_{50}), NOEC и LOEC су из три поновљена експеримента са одговарајућим стандардним девијацијама
^a измерена концентрација
^b номинална концентрација

Код ембриона старости 22 hpf мерене су спонтане контракције репа, што представља најранији знак правилног развоја нервног система. Тек након излагања раствору 5 mg/l

Тф-Ме₀ дошло је до статистички значајног смањења контракција ($p < 0,01$) у поређењу са контролном групом (слика 61.). Поређење неуротоксичности за исту концентрацију у третману са Тф-Ме_{1/2} није било могуће због веће токсичности и 100% морталитета. У третманима са нижим испитиваним концентрацијама није уочена неуротоксичност; међутим, излагање раствору са 1,25 mg/l Тф-Ме_{1/2} резултирало је малим повећањем учесталости контракција ($p < 0,05$). Са друге стране, код ембриона излаганих раствору Тф-Ме₁ није регистрован утицај на фреквенцију спонтаних контракција.



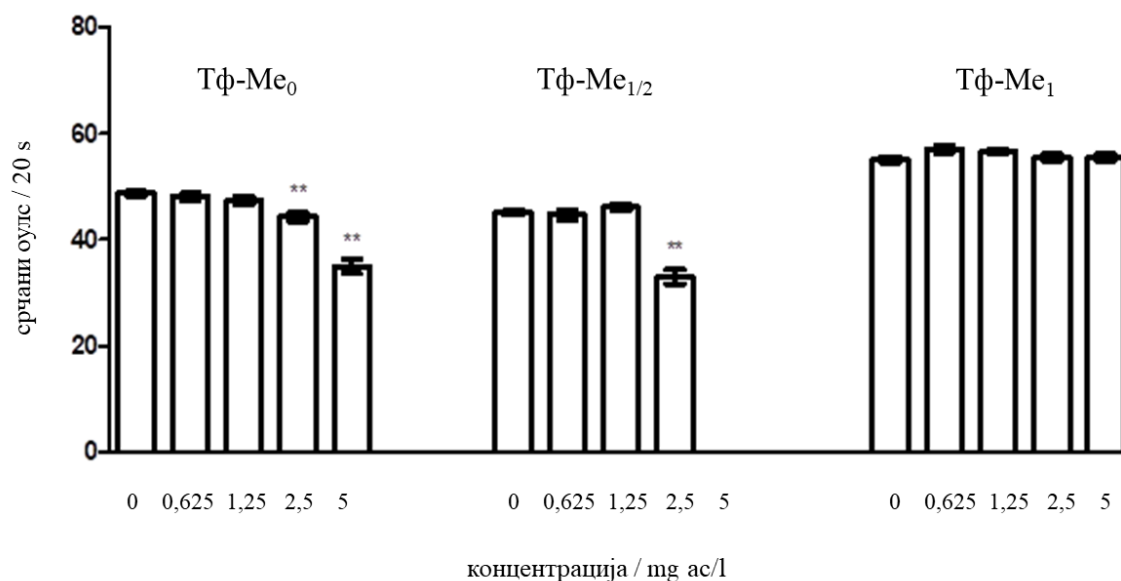
Слика 61. Утицај различитих концентрација раствора Тф-Ме₀, Тф-Ме_{1/2} и Тф-Ме₁ на спонтане покрете репа (средња вредност са стандардном грешком). Статистички значајна разлика у односу на контролу – *($p < 0,05$), **($p < 0,01$)

Истовремено, Тф-Ме је довео до статистички значајне појаве неразвијених ембриона, код излагања растворима Тф-Ме₀ и Тф-Ме_{1/2} (табеле 33. и 34.). Кашњење у развоју регистровано је код 5% ембриона изложених највећој испитиваној концентрацији Тф-Ме₀, док је чак ~35% ембриона изложених раствору 2,5 mg/l узорка Тф-Ме_{1/2} било је недовољно развијено. Уочени ефекат се може приписати својству КБД да омета формирање тубулина и настајање микротубула [304], чиме омета митозу и деобу ћелија, директно ометајући ембрионални развој. Организми у развоју су посебно осетљиви на ову врсту негативног утицаја.

Токсичност која није зависна од дужине излагања и велика смртност током прва 24 h излагања узорку Тф-Ме_{1/2} делимично се објашњавају истим феноменом. Када су ембриони били изложени потпуно деградираном раствору Тф-Ме, није регистровано кашњење у развоју (табела 35.). Чињеница да код ембриона изложених Тф-Ме₁ није регистрована смртност или утицај на развиће указују да је коришћени процес фотодеградације током нашег рада био успешан [129].

Код 48 hpf ембриона, раствори Тф-Ме₀ и Тф-Ме_{1/2} су изазвали брадикардију (смањење срчаног ритма). Третмани који садрже 2,5 mg/l Тф-Ме₀ и Тф-Ме_{1/2} довели су до статистички значајног смањења срчаног ритма (слика 62.). Код ембриона изложених Тф-Ме_{1/2} утицај на рад срца био је јачи, са смањењем срчане фреквенције за 26,9% у поређењу са истом

концентрацијом Тф-Ме₀ (8,9%). Наиме, исти степен инхибиције срчане фреквенције (~30%) регистрован је код излагања растворима 5 mg/l Тф-Ме₀ и 2,5 mg/l Тф-Ме_{1/2}. Доступни подаци о ефектима Тф-Ме на кардиоваскуларни систем су контрадикторни и ограничени. Према резултатима Јина (Jin) и сар., излагање ембриона зебрице Тф-Ме није довело до значајних промена у кардиоваскуларном систему [45].



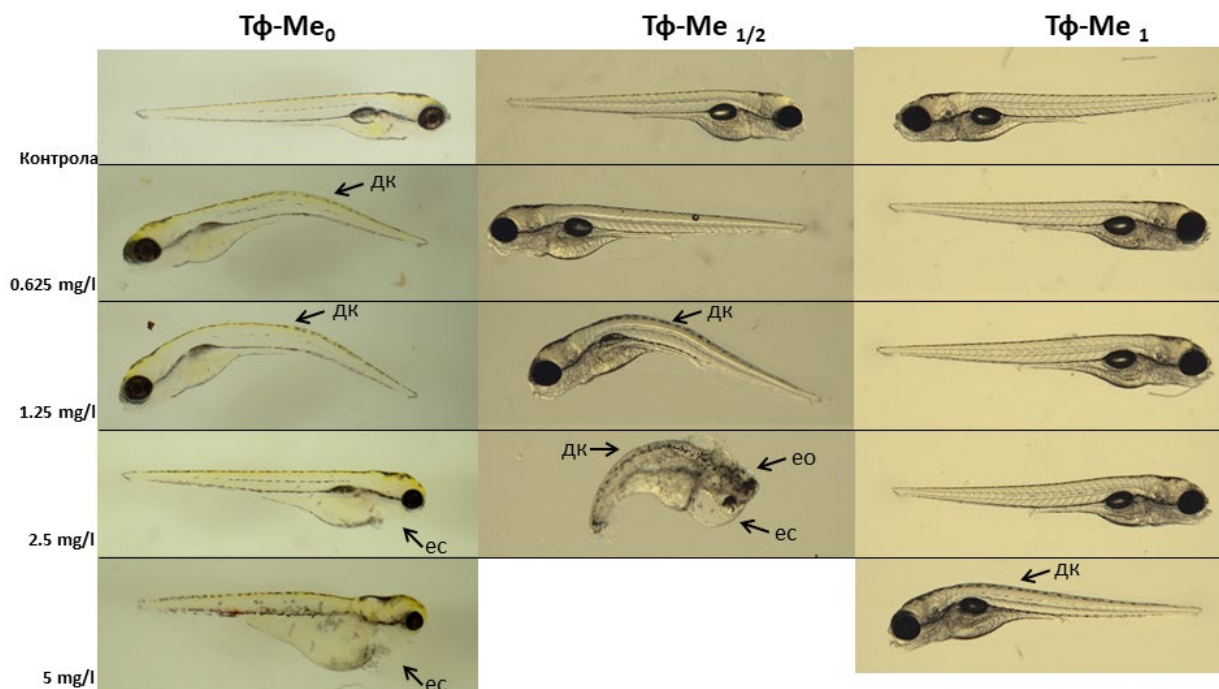
Слика 62. Брзина откуцаја срца 48 h старих ембриона зебрице (средњи број откуцаја срца у 20 s са одговарајућом стандардном грешком) изложених растворима Тф-Ме₀, Тф-Ме_{1/2} и Тф-Ме₁. Статистички значајна разлика у односу на контролу – *($p < 0.05$), **($p < 0.01$)

Слично као и код наших резултата, значајно смањење крвног притиска и брадикардија примећени су у истраживању које је укључивало зечеве изложене Тф-Ме [305]. Колико нам је познато, Тф-Ме не омета активност ацетилхолинестеразе (*AChE*), стога овај механизам не може да објасни ефекте на кардиоваскуларни систем. Ембриони пацова и зебрице су указали су на утицај Тф-Ме на оксидативни стрес, јетру и бубреге [306,307], као и значајну редукцију нивоа хормона Т4 штитасте жлезде, што указује на висок потенцијал за утицај на развој. Дисбаланс тироидних хормона може утицати на кардиоваскуларни систем, а хипотироидизам смањује број откуцаја и контрактилност срца [308,309].

Овим се могу објаснити ефекти уочени код ембриона изложених Тф-Ме₀. Са друге стране, за разлику од Тф-Ме, доказано је да КБД утиче на кардиоваскуларни систем и смањење броја откуцаја срца код ембриона зебрице [301]. Ово је у складу са ефектима уоченим код ембриона изложених узорку Тф-Ме_{1/2}, који је садржао идентификовани метаболит КБД. Према Сингу (Singh) и сар. [300], способност КБД-а да опструира експресију тироидних гена може бити узрок уочених кардиоваскуларних ефеката [301]. За разлику од резултата уочених у узорцима Тф-Ме₀ и Тф-Ме_{1/2}, код ембриона изложених узорку Тф-Ме₁ није регистрован негативан утицај на откуцаје срца .

Прво изваљивање је регистровано код ембриона од 72 hpf; статистички значајне разлике између третмана и контрола регистроване су код излагања Тф-Ме_{1/2} и Тф-Ме₁, док код јединки излаганих Тф-Ме₀ до краја експеримента нису примећене значајне разлике у изваљивању у односу на контролну групу (табеле 33., 34. и 35.). До краја експерименталног периода све јединке излагане Тф-Ме₁ биле су изваљене, а статистички значајан ефекат остао је само у третману са 2,5 mg/l Тф-Ме_{1/2}, где је нешто више од половине изложених јединки и даље било у хориону.

На крају испитивања, појава едема и деформације кичме и репа били су најчешће регистровани тератогени ефекти (слика 63.). На основу добијених резултата утврђено је да Тф-Ме₀ има највећи тератогени потенцијал. Сви третмани су довели до статистички значајне појаве деформација кичме, а сви осим третмана са најнижом испитиваном концентрацијом су резултирали смањењем дужине зебрице. Испитивање хепатотоксичности на Тф-Ме код зебрице [45] показало је да постоји негативан утицај на дужину, али да нема морфолошке дисторзије ларви. Поред тога, код јединки излаганих третманима са 2,5 и 5 mg/l Тф-Ме₀ регистрована је значајна учесталост едема, првенствено перикардијалних едема.



Слика 63. Поређење ембриона зебрице од 120 hpf изложених низу концентрација раствора Тф-Ме: Тф-Ме₀, Тф-Ме_{1/2} и Тф-Ме₁. Стрелице и скраћенице означавају деформацију кичме (дк), едем срца (ес) и едем ока (ео)

Након излагања концентрацијама мањим од 2,5 mg/l, није било статистички значајне појаве деформације кичме (укључујући едем и деформацију кичме) или смањења дужине изазване узорком Тф-Ме_{1/2}. За разлику од готово искључиве појаве перикардијалног едема уоченог након излагања Тф-Ме₀, његов делимично деградирани дериват Тф-Ме_{1/2} је резултирао појавом очног едема (независно и у комбинацији са перикардним >90%). Наши резултати су у складу са доступном литературом у којој су закривљеност кичме и деформитети главе и ока истакнуте као најзначајније малформације код ембриона зебрице изложених КБД [301]. Иако су код ембриона излаганих Тф-Ме₀ и Тф-Ме_{1/2} регистровани слични ефекти и типови малформација, важно је нагласити да је учесталост ових ефеката је варијала (табеле 33., 34. и 35.).

Насупрот, код јединки изложених узорцима Тф-Ме₁ није било појаве едема, а статистички значајне деформације кичме су уочене само при максималној тестираној концентрацији (што одговара учесталости ефекта од 0,625 mg/l за Тф-Ме и 1,25 mg/l за узорак Тф-Ме_{1/2}). Табела 37. приказује вредности ЕС₅₀ за сваки појединачни тератогени утицај.

Табела 37. Средње ефективне концентрације (EC₅₀ са стандардним девијацијама) за Тф-Ме (Тф-Ме₀, Тф-Ме_{1/2}, Тф-Ме₁) на ембрионима зебрица

EC ₅₀ (mg a.i./l)	Тф-Ме ₀	Тф-Ме _{1/2}	Тф-Ме ₁
Спонтани покрети	3,7	1,9	-
Откуцај срца	5,9	1,9	-
Едеми	1,9	1,1	-
Деформације кичме	2,2	1,1	6,7

Средње ефективне концентрације (EC₅₀) су из три поновљена експеримента

5. Закључак

Загађење широм света је свеprisутан проблем који има широк спектар штетних ефеката на друштво. Конвенционалне методе пречишћавања отпадних вода често нису у могућности да обезбеде одговарајуће и дуготрајно решење проблема уклањања полутаната. Као резултат тога, оксидативни процеси који су применљиви у ППОВ системима, попут фотокатализе, изазивају повећано интересовање.

Ова докторска теза имала је за циљ да постави ефикасну технологију за третман вода загађених пестицидом Тф-Ме. С тим у вези, предложен је хибридни процес у два корака. Након што је Тф-Ме адсорпцијом уклоњен, помоћу мембрана бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТА, дошло је до ефикасне десорпције, која је произвела отпадну воду погодну за тестове фотодеградације. У тестовима фотокатализе, коришћене су две групе катализатора. Прву су чиниле декорисане површине TiO_2 P25 оксидима сребра (Ag-P25) и церијума (Ce-P25), док су другу групу чинили композитни катализатори на бази рутилног TiO_2 , под утицајем симулиране сунчеве светлости. Након подробних испитивања, добијени су следећи закључци:

- Сорпциони капацитети произведених бЦел-ЕпЛ и бЦел-ЕпЛ-ТК били су редом 85 и 96 mg/g на 45°C, употребом Ленгмировог изотермног модела. Кинетику адсорпције најбоље је описала једначина ПДР. В-М дифузиони модел показао је највеће слагање са експерименталним подацима. Високи капацитети адсорпције потврђују успешно предконцентравање раствора Тф-Ме.
- Прорачуном термодинамичких параметара предконцентрације, утврђено је да је цео процес спонтан, а да је природа ендотермна. Физисорпција је најдоминатнија врста интеракције адсорбент/адсорбат. Сам механизам адсорпције Тф-Ме на бЦел-ЕпЛ-ТК је додатно разјашњен семиемпиријским квантним хемијским прорачунима.
- Колонска адсорпција је показала добре резултате као и шаржна, уз одлично поклапање резултата са коришћеним моделима (Б-А, Ј-Н и Кларк). Ефикасна десорпција применом раствора натријум-хидроксида, произвела је оптималне концентрације Тф-Ме у растворима за даље процесирање.
- Синтетисане мембране су показале и способност вишестепене употребе, а након експлоатационог времена, биле су подвргнуте тестовима биодеградације (90 дана је било потребно за готово тоталну разградњу оба материјала у земљишту).
- Произведени фотокатализатори Ag-P25 и Ce-P25 показали су повећану активност у односу на стартни P25. Добијени материјали су били нановеличина, са повећаним СП (69,5 и 72,1 m²/g за Ag-P25 и Ce-P25, редом, у односу на 57 m²/g за TiO_2 P25). Успешна синтеза је доказана XRPD, TEM и EDS техникама.
- Због њихових $E_{\text{зп}}$ (3,15 и 2,90 eV за Ag-P25 и Ce-P25, редом, наспрам 3,3 eV за TiO_2 P25), бољих текстурних квалитета и ефективног раздвајања парова електрон-шупљина ($h_{\text{B3}}^+/e_{\text{П3}}^-$), Ag-P25 и Ce-P25 су показали значајно побољшање у ефикасности деградације Тф-Ме у поређењу са TiO_2 P25 (смањење времена деградације за 100%).
- Кинетички модел псеудо првог реда је коришћен да би се уклопили временски зависни подаци о фотодеградацији. Времена полудеградације су преполовљена додатком нових катализатора.
- Приликом испитивања утицаја соли на брзину фотодеградације, утврђено је да натријум-хидрогенфосфат има највећи инхибиторни ефекат, док су натријум-карбонат и натријум-нитрат испојили најмањи инхибиторни ефекат. Ово је

објашњено трошењем реактивних врста у фотокаталитичком систему на мењање оксидативних стања додатих јонских врста.

- HPLC-MS/MS је коришћен за праћење профила концентрације нуспроизвода разградње као функције периода зрачења. Пронађено је десет производа разградње, од којих три нису раније била позната. На основу добијених фрагмената, предложени су путеви деградације полазне супстанце.
- Израчунавање Фукуи функција за Тф-Ме је показало да су C=S везе изузетно подложне нападима ОН радикала, те да су то места иницијалне разградње Тф-Ме.
- Вредности ХПК пре, током и након процесирања (више од 46 пута смањена крајња вредност ХПК, испод законског прага) сугеришу да је предложени хибридни третман био успешан.
- Користећи модел ембриотоксичности зебрице, показано је смањење токсичности потпуно деградираног узорка (Тф-Ме₁), као мере процеса деградације. Резултати експеримента ембриотоксичности указали су на низ сложених механизма деградације који су резултирали променом токсичности и истакли значај потпуне деградације у циљу очувања животне средине. Доказано је да је тест ембриотоксичности погодан модел за процену резидуалне токсичности. Посматрани Тф-Ме је испољио токсично и тератогено деловање, те је његова забрана оправдана.

Када су у систему били катализатори рутилног порекла, модификованих једињењима железа, могу се донети следећи закључци:

- Успешна синтеза композита и уградња 5,5 мас.% FeVO₄ и Fe_{1-x}V_xООН на површину r-TiO₂ је потврђена коришћењем структурних метода за карактеризацију материјала.
- Смањењем E_{зп} (2,68 и 2,87 eV за Fe_{1-x}V_xООН/r-TiO₂ и FeVO₄/r-TiO₂, редом), депоноване честице нано величине су у великој мери побољшале оксидативне способности композита.
- Када су изложени вештачком зрачењу сунчеве светлости, произведени фотокатализатори су надмашили немодификовани r-TiO₂ у погледу фотокаталитичких перформанси према деградацији Тф-Ме (смањено полувреме деградације). Наиме, модификовани материјали су успели да умање време реакције са 5 на 2,5 h.
- Све фотореакције су пратиле кинетику псеудо-првог реда. Идеалне концентрације катализатора и воденог раствора за реакцију разградње фунгицида су 0,07 g/l и 5 mg/l, редом.
- Током експлоатације од редних 5 циклуса, забележен је мањи пад фотокаталитичке активности; највећу ефикасност је показао Fe_{1-x}V_xООН/r-TiO₂.
- Кратка економска рачуница ових материјала оправдава њихову употребу с обзиром да ефикасност фотокаталитичке деградације перзистентног полутанта.

Све у свему, може се рећи да су синтетички катализатори које смо користили у нашем истраживању посебно добри у третирању отпадних вода контаминираних пестицидима. Евидентно је да Ag-P25 и Ce-P25 имају супериорне капацитете елиминације Тф-Ме. Показано је, на основу датих закључака, да су композитни фотокатализатори који су направљени корисни за фотодеградацију Тф-Ме. Увећање размера лабораторијске процедуре на пилот ниво са испитивањима изводљивости требало би да буде главни фокус будућих истраживања.

Литература

- [1] A. Sweetman, *Frontiers in Environmental Chemistry* 1 (2020).
- [2] A. Puckowski, S. Stolte, M. Wagil, M. Markiewicz, P. Łukaszewicz, P. Stepnowski, A. Białk-Bielińska, *Int J Hyg Environ Health* 220 (2017) 575–582.
- [3] J.G. Cárcamo, M.N. Aguilar, C.F. Carreño, T. Vera, L. Arias-Darraz, J.E. Figueroa, A.P. Romero, M. Alvarez, A.J. Yañez, *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology* 191 (2017) 129–137.
- [4] M. Stevanović, D. Brkić, T. Tomić, V. Mihajlović, T. Đorđević, S. Gašić, *Environmental Pollution* 277 (2021).
- [5] N. Akhtar, M.I. Syakir Ishak, S.A. Bhawani, K. Umar, *Water (Switzerland)* 13 (2021).
- [6] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, *N Biotechnol* 32 (2015) 147–156.
- [7] RZS RS, *Snabdevanje Pitkom Vodom i Otpadne Vode Iz Naselja*, 2022.
- [8] J. McGinley, M.G. Healy, P.C. Ryan, H. O’Driscoll, P.E. Mellander, L. Morrison, A. Siggins, *Science of the Total Environment* 873 (2023).
- [9] V.M. Pathak, V.K. Verma, B.S. Rawat, B. Kaur, N. Babu, A. Sharma, S. Dewali, M. Yadav, R. Kumari, S. Singh, A. Mohapatra, V. Pandey, N. Rana, J.M. Cunill, *Front Microbiol* 13 (2022).
- [10] M. Tudi, H.D. Ruan, L. Wang, J. Lyu, R. Sadler, D. Connell, C. Chu, D.T. Phung, *Int J Environ Res Public Health* 18 (2021) 1–24.
- [11] European Commission, (2022).
- [12] FAO, (2021).
- [13] Fortune business insights, (2021).
- [14] S. Sabzevari, J. Hofman, *Science of the Total Environment* 812 (2022).
- [15] A. Ivanova, K. Wiberg, L. Ahrens, E. Zubcov, A.K. Dahlberg, *Chemosphere* 279 (2021).
- [16] N. Urseler, R. Bachetti, F. Biolé, V. Morgante, C. Morgante, *Science of the Total Environment* 852 (2022).
- [17] N. Elfikrie, Y. Bin Ho, S.Z. Zaidon, H. Juahir, E.S.S. Tan, *Science of the Total Environment* 712 (2020).
- [18] D.P. Weston, D. Chen, M.J. Lydy, *Science of the Total Environment* 527–528 (2015) 18–25.

- [19] C. Campanale, C. Massarelli, D. Losacco, D. Bisaccia, M. Triozzi, V.F. Uricchio, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 144 (2021).
- [20] N.I. Rousis, R. Bade, L. Bijlsma, E. Zuccato, J. V. Sancho, F. Hernandez, S. Castiglioni, *Environ Res* 156 (2017) 31–38.
- [21] D. Vaya, P.K. Surolia, *Environ Technol Innov* 20 (2020).
- [22] S. Rasool, T. Rasool, K.M. Gani, *Chemical Engineering Journal Advances* 11 (2022).
- [23] M. Zeshan, I.A. Bhatti, M. Mohsin, M. Iqbal, N. Amjed, J. Nisar, N. AlMasoud, T.S. Alomar, *Chemosphere* 300 (2022).
- [24] J. Fenik, M. Tankiewicz, M. Biziuk, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 30 (2011) 814–826.
- [25] S.G. Muhamad, *Arabian Journal of Chemistry* 3 (2010) 127–133.
- [26] S. Mostafalou, M. Abdollahi, *Toxicol Appl Pharmacol* 268 (2013) 157–177.
- [27] W. Aktar, D. Sengupta, A. Chowdhury, *Interdiscip Toxicol* 2 (2009) 1–12.
- [28] T. V. Wagner, R. Helmus, E. Becker, H.H.M. Rijnaarts, P. De Voogt, A.A.M. Langenhoff, J.R. Parsons, *Environ Sci (Camb)* 6 (2020) 1058–1068.
- [29] Y. Gao, X. Niu, M. Wang, G. Li, T. An, *Curr Opin Green Sustain Chem* 30 (2021).
- [30] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen, J. Qu, *J Hazard Mater* 185 (2011) 1256–1263.
- [31] R.J.M. Nuijten, A.J. Hendriks, B.M. Janssen, A.M. Schipper, *Environ Res* 151 (2016) 50–57.
- [32] A. Raj, A. Dubey, M.A. Malla, A. Kumar, *J Environ Manage* 338 (2023).
- [33] Ministarstvo poljoprivrede RS, *Lista Sredstava Za Zaštitu Bilja*, 2023.
- [34] Službeni glasnik RS, *Zakon o Sredstvima Za Zaštitu Bilja*, 2009.
- [35] Y. Abubakar, H. Tijjani, C. Egbuna, C.O. Adetunji, S. Kala, T.L. Kryeziu, K.C. Patrick-Iwuanyanwu, in: *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, Elsevier, 2019, pp. 29–42.
- [36] M.F.F. Bernardes, M. Pazin, L.C. Pereira, D.J. Dorta, in: *Toxicology Studies - Cells, Drugs and Environment*, InTech, 2015.
- [37] M.C. Fisher, D.A. Henk, C.J. Briggs, J.S. Brownstein, L.C. Madoff, S.L. McCraw, S.J. Gurr, *Nature* 484 (2012) 186–194.
- [38] C.J.R. Klittich, N.X. Wang, Y. Zhang, L.B. Rowland, *Pestic Biochem Physiol* 167 (2020).
- [39] A. Kędziora, R. Wieczorek, M. Speruda, I. Matolínová, T.M. Goszczyński, I. Litwin, V. Matolín, G. Bugla-Płoskońska, *Front Microbiol* 12 (2021).

- [40] I. Salah, I.P. Parkin, E. Allan, *RSC Adv* 11 (2021) 18179–18186.
- [41] A. Veneziano, G. Vacca, S. Arana, F. De Simone, L. Rastrelli, *Food Chem* 87 (2004) 383–386.
- [42] E. Mallat, D. Barceló, R. Tauler, *Chromatographia* 46 (1997) 342–350.
- [43] EC, COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) 2020/1498, 2020.
- [44] G. Sharma, A. Kumar, K. Devi, S. Sharma, M. Naushad, A.A. Ghfar, T. Ahamad, F.J. Stadler, *Int J Biol Macromol* 114 (2018) 295–305.
- [45] K. Jia, B. Cheng, L. Huang, J. Xiao, Z. Bai, X. Liao, Z. Cao, T. Shen, C. Zhang, C. Hu, H. Lu, *Chemosphere* 248 (2020).
- [46] K. Anagnostopoulou, C. Nannou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, *Science of the Total Environment* 815 (2022).
- [47] H. Buchenauer, L. V Edgington, F. Grossmann, *Pestic. Sci* 4 (1973) 343–348.
- [48] J.L. Li, D.W. Sun, H. Pu, D.S. Jayas, *Food Chem* 218 (2017) 543–552.
- [49] H. Chen, X. Liu, C. Wang, Q. Wang, Y. Jiang, P. Yin, L. Zhu, *J Chromatogr Sci* 52 (2014) 1157–1164.
- [50] A. Veneziano, G. Vacca, S. Arana, F. De Simone, L. Rastrelli, *Food Chem* 87 (2004) 383–386.
- [51] B. Dong, Y. Yang, N. Pang, J. Hu, *Food Chem* 260 (2018) 66–72.
- [52] S.B. Singh, G.D. Foster, S.U. Khan, *J Chromatogr A* 1148 (2007) 152–157.
- [53] H. Chayata, Y. Lassalle, É. Nicol, S. Manolikakes, Y. Souissi, S. Bourcier, C. Gosmini, S. Bouchonnet, *J Chromatogr A* 1441 (2016) 75–82.
- [54] M. Sandahl, L. Mathiasson, J.A. Jonsson, *J Chromatogr A* 893 (2000) 121–131.
- [55] M. Cycoń, M. Wójcik, Z. Piotrowska-Seget, *Biodegradation* 22 (2011) 573–583.
- [56] R. Sciarrillo, M. De Falco, F. Virgilio, V. Laforgia, A. Capaldo, F. Gay, S. Valiante, L. Varano, *Arch Environ Contam Toxicol* 55 (2008) 254–261.
- [57] S. Yin, J. Wei, Y. Wei, L. Jin, L. Wang, X. Zhang, X. Jia, A. Ren, *Science of the Total Environment* 708 (2020).
- [58] J. Harmon O’Driscoll, A. Siggins, M.G. Healy, J. McGinley, P.E. Mellander, L. Morrison, P.C. Ryan, *Science of the Total Environment* 829 (2022).
- [59] C.A. Edwards, R.S. Adams, *C R C Critical Reviews in Environmental Control* 1 (1970) 7–67.
- [60] M. Bilal, H.M.N. Iqbal, D. Barceló, *Science of the Total Environment* 695 (2019).

- [61] A.C. Chiaia-Hernandez, A. Keller, D. Wächter, C. Steinlin, L. Camenzuli, J. Hollender, M. Krauss, *Environ Sci Technol* 51 (2017) 10642–10651.
- [62] J. Socorro, A. Durand, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski, H. Wortham, E. Quivet, *Sci Rep* 6 (2016).
- [63] M. Malakootian, A. Shahesmaeili, M. Faraji, H. Amiri, S. Silva Martinez, *Process Safety and Environmental Protection* 134 (2020) 292–307.
- [64] F.M. Flores, T. Undabeytia, M. Jaworski, E. Morillo, R.M. Torres Sánchez, *J Environ Chem Eng* 8 (2020).
- [65] A.S. Jatoi, Z. Hashmi, R. Adriyani, A. Yuniarto, S.A. Mazari, F. Akhter, N.M. Mubarak, *J Environ Chem Eng* 9 (2021).
- [66] H. Cederlund, E. Börjesson, D. Lundberg, J. Stenström, *Water Air Soil Pollut* 227 (2016).
- [67] M. Andrunik, T. Bajda, *Materials* 14 (2021).
- [68] D. Mukherjee, P. Bhattacharya, A. Jana, S. Bhattacharya, S. Sarkar, S. Ghosh, S. Majumdar, S. Swarnakar, *Process Safety and Environmental Protection* 116 (2018) 22–33.
- [69] H. Qin, W. Guo, X. Huang, P. Gao, H. Xiao, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 145–154.
- [70] B. Biswas, S. Goel, *Chemosphere* 302 (2022).
- [71] F. Hachami, M. Errami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi, S. Jodeh, B. Hammouti, O.A. Hamed, *Chem Cent J* 9 (2015).
- [72] K. Bano, S. Kaushal, P.P. Singh, *Polyhedron* 209 (2021).
- [73] M.H. El-Saeid, A. Baqais, M. Alshabanat, *Molecules* 27 (2022).
- [74] A. Dutta, I. Chakraborty, D. Sarkar, S. Chakrabarti, *Water Air Soil Pollut* 226 (2015).
- [75] F. Midik Ertosun, K. Cellat, O. Eren, Ş. Gül, E. Kuşvuran, F. Şen, *SN Appl Sci* 1 (2019).
- [76] S. Brandani, *Adsorption* 27 (2021) 353–368.
- [77] S. Moosavi, C.W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Pivezhani, M.R. Johan, *ACS Omega* 5 (2020) 20684–20697.
- [78] M. Soleimani, J.B. Ghasemi, G. Mohammadi Ziarani, H. Karimi-Maleh, A. Badiei, *Inorg Chem Commun* 130 (2021).
- [79] X. Yang, H. Sun, G. Li, T. An, W. Choi, *Appl Catal B* 294 (2021).
- [80] S.A. Younis, K.H. Kim, *Catalysts* 10 (2020) 1–8.
- [81] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [82] G. Palani, R. Apsari, M.M. Hanafiah, K. Venkateswarlu, S.K. Lakkaboyana, K. Kannan, A.T. Shivanna, A.M. Idris, C.H. Yadav, *Nanomaterials* 12 (2022).

- [83] P.V.L. Reddy, K.H. Kim, H. Song, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24 (2013) 578–585.
- [84] A. Jovanović, M. Bugarčić, A. Marinković, M. Sokić, *Metallurgical and Materials Data* 1 (2023) 25–31.
- [85] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, *Applied Sciences (Switzerland)* 9 (2019).
- [86] M.G. Peleyeju, O.A. Arotiba, *Environ Sci (Camb)* 4 (2018) 1389–1411.
- [87] L. Xiong, J. Tang, *Adv Energy Mater* 11 (2021).
- [88] J. Ge, Y. Zhang, Y.J. Heo, S.J. Park, *Catalysts* 9 (2019).
- [89] J. Arun, S. Nachiappan, G. Rangarajan, R.P. Alagappan, K.P. Gopinath, E. Lichtfouse, *Environ Chem Lett* 21 (2023) 339–362.
- [90] I. Ali, M. Suhail, Z.A. Alothman, A. Alwarthan, *RSC Adv* 8 (2018) 30125–30147.
- [91] S. Rajendran, G.K. Inwati, V.K. Yadav, N. Choudhary, M.B. Solanki, M.H. Abdellatif, K.K. Yadav, N. Gupta, S. Islam, B.H. Jeon, *Nanomaterials* 11 (2021).
- [92] J. Jiang, F. Gao, S. Wang, X. Tang, M. Lu, J. Wang, H. Yi, *J Environ Chem Eng* 11 (2023).
- [93] T. Kim, H. Nguyen-Phu, T. Kwon, K.H. Kang, I. Ro, *Environmental Pollution* 331 (2023).
- [94] M. Aravind, M. Amalanathan, M.S.M. Mary, *SN Appl Sci* 3 (2021).
- [95] M. Choquette-Labbé, W.A. Shewa, J.A. Lalman, S.R. Shanmugam, *Water (Switzerland)* 6 (2014) 1785–1806.
- [96] A. Shokri, M. Sanavi Fard, *Chemical Papers* 76 (2022) 5309–5339.
- [97] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J Hazard Mater* 157 (2008) 209–219.
- [98] K. Momma, F. Izumi, *J Appl Crystallogr* 44 (2011) 1272–1276.
- [99] W.K. Jo, T.S. Natarajan, *Chemical Engineering Journal* 281 (2015) 549–565.
- [100] T. Ohno, T. Higo, H. Saito, S. Yuajn, Z. Jin, Y. Yang, T. Tsubota, *J Mol Catal A Chem* 396 (2015) 261–267.
- [101] R. Kaplan, B. Erjavec, A. Pintar, *Appl Catal A Gen* 489 (2015) 51–60.
- [102] H.T.T. Tran, H. Kosslick, M.F. Ibad, C. Fischer, U. Bentrup, T.H. Vuong, L.Q. Nguyen, A. Schulz, *Appl Catal B* 200 (2017) 647–658.
- [103] W. Wunderlich, L. Miao, *Article in Journal of Ceramic Processing Research* (2004).

- [104] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 20382–20386.
- [105] N. Murakami, T. aki Kamai, T. Tsubota, T. Ohno, *Catal Commun* 10 (2009) 963–966.
- [106] K. Fischer, A. Gawel, D. Rosen, M. Krause, A.A. Latif, J. Griebel, A. Prager, A. Schulze, *Catalysts* 7 (2017).
- [107] M. Ye, Z. Chen, W. Wang, J. Shen, J. Ma, *J Hazard Mater* 184 (2010) 612–619.
- [108] N. Banić, B. Abramović, J. Krstić, D. Šojić, D. Lončarević, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Guzsvány, *Appl Catal B* 107 (2011) 363–371.
- [109] T. Kaur, A.P. Toor, R.K. Wanchoo, *Desalination Water Treat* 54 (2015) 122–131.
- [110] M. Hadei, A. Mesdaghinia, R. Nabizadeh, A.H. Mahvi, S. Rabbani, K. Naddafi, *Environmental Science and Pollution Research* (2021).
- [111] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, *J Environ Sci Health B* 50 (2015) 247–260.
- [112] H. Ahmari, S.Z. Heris, M.H. Khayyat, *Environmental Technology (United Kingdom)* 39 (2018) 536–547.
- [113] K. Dai, T. Peng, H. Chen, J. Liu, L. Zan, *Environ Sci Technol* 43 (2009) 1540–1545.
- [114] N. Vela, J. Fenoll, I. Garrido, G. Navarro, M. Gambín, S. Navarro, *Catal Today* 252 (2015) 70–77.
- [115] T. Tatarchuk, N. Danyliuk, A. Shyichuk, W. Macyk, M. Naushad, *J Mol Liq* 342 (2021).
- [116] K.S. Varma, R.J. Tayade, K.J. Shah, P.A. Joshi, A.D. Shukla, V.G. Gandhi, *Water-Energy Nexus* 3 (2020) 46–61.
- [117] Y. Zhang, W. Chu, *Sep Purif Technol* 282 (2022).
- [118] H. Liu, Z.G. Zhang, X.X. Wang, G. Di Nie, J. Zhang, S.X. Zhang, N. Cao, S.Y. Yan, Y.Z. Long, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 121 (2018) 236–246.
- [119] J. Yang, X. Xu, Y. Liu, Y. Gao, H. Chen, H. Li, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 582 (2019).
- [120] A.M. Soyulu, M. Polat, D.A. Erdogan, Z. Say, C. Yildirim, Ö. Birer, E. Ozensoy, *Appl Surf Sci* 318 (2014) 142–149.
- [121] Talinungsang, D. Upadhaya, D.D. Purkayastha, M.G. Krishna, *Mater Chem Phys* 241 (2020).
- [122] W. Jiang, X. Wang, Z. Wu, X. Yue, S. Yuan, H. Lu, B. Liang, *Ind Eng Chem Res* 54 (2015) 832–841.
- [123] G. Liu, G. Wang, Z. Hu, Y. Su, L. Zhao, *Appl Surf Sci* 465 (2019) 902–910.

- [124] T.M. Wandre, P.N. Gaikwad, A.S. Tapase, K.M. Garadkar, S.A. Vanalakar, P.D. Lokhande, R. Sasikala, P.P. Hankare, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 825–833.
- [125] X. Xue, X. Chen, X. Gong, *Mater Sci Semicond Process* 132 (2021).
- [126] R. Ma, S. Zhang, T. Wen, P. Gu, L. Li, G. Zhao, F. Niu, Q. Huang, Z. Tang, X. Wang, *Catal Today* 335 (2019) 20–30.
- [127] H.T. Ren, Y. Liang, X. Han, Y. Liu, S.H. Wu, H. Bai, S.Y. Jia, *Appl Surf Sci* 504 (2020).
- [128] G.B. Vieira, H.J. José, M. Peterson, V.Z. Baldissarelli, P. Alvarez, R. de Fátima Peralta Muniz Moreira, *J Photochem Photobiol A Chem* 353 (2018) 325–336.
- [129] A. Jovanović, M. Stevanović, T. Barudžija, I. Cvijetić, S. Lazarević, A. Tomašević, A. Marinković, *Process Safety and Environmental Protection* 178 (2023) 423–443.
- [130] N. Wei, H. Cui, Q. Song, L. Zhang, X. Song, K. Wang, Y. Zhang, J. Li, J. Wen, J. Tian, *Appl Catal B* 198 (2016) 83–90.
- [131] Deekshitha, V. Shetty K., *Mater Sci Semicond Process* 132 (2021).
- [132] T. Rahmawati, T. Butburee, W. Sangkhun, T. Wutikhun, J. Padchasri, P. Kidkhunthod, S. Phromma, T. Eksangri, W. Kangwansupamonkon, P. Leeladee, C. Sapcharoenkun, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 665 (2023).
- [133] L. Behera, B. Barik, S. Mohapatra, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 620 (2021).
- [134] R. Kumar Mandal, S. Kumar Pradhan, *Mater Today Proc* 66 (2022) 3307–3314.
- [135] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, H.K. Seo, H.S. Shin, *Chemical Engineering Journal* 247 (2014) 193–198.
- [136] H. Eskandarloo, A. Badieli, M.A. Behnajady, *Ind Eng Chem Res* 53 (2014) 7847–7855.
- [137] S.Y. Liu, H.Y. Yang, Z.Y. Min, C.Y. Luo, Y. Zhang, T.Z. Jiang, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2014, pp. 18–27.
- [138] T. de Andrade Borges, O. Chiavone-Filho, A. Carlos Silva Costa Teixeira, E. Luiz Foletto, G. Luiz Dotto, C. Augusto Oller do Nascimento, *Int. J. Environmental Technology and Management* 22 (2019) 128–137.
- [139] X. He, T. Kai, P. Ding, *Environ Chem Lett* 19 (2021) 4563–4601.
- [140] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, *Advanced Materials* 29 (2017).
- [141] J. Xu, T. Zhang, *Sci Rep* 9 (2019).
- [142] R. Monsef, M. Ghiyasiyan-Arani, M. Salavati-Niasari, *J Environ Manage* 230 (2019) 266–281.

- [143] R. Monsef, M. Ghiyasiyan-Arani, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, *Ultrason Sonochem* 61 (2020).
- [144] M.H. Khorasanizadeh, M. Ghiyasiyan-Arani, R. Monsef, M. Salavati-Niasari, H. Moayedi, *Ultrason Sonochem* 59 (2019).
- [145] M.M. Sajid, N. Amin, N.A. Shad, S.B. Khan, Y. Javed, Z. Zhang, *Materials Science and Engineering: B* 242 (2019) 83–89.
- [146] T. Li, L. Zhao, Y. He, J. Cai, M. Luo, J. Lin, *Appl Catal B* 129 (2013) 255–263.
- [147] T.S. Dabodiya, P. Selvarasu, A.V. Murugan, *Inorg Chem* 58 (2019) 5096–5110.
- [148] J.M. Gonçalves, M. Ireno Da Silva, L. Angnes, K. Araki, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 2171–2206.
- [149] M. Liu, B. Su, Y. Tang, X. Jiang, A. Yu, *Adv Energy Mater* 7 (2017).
- [150] Y. Park, K.J. McDonald, K.S. Choi, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 2321–2337.
- [151] G. Kesavan, M. Pichumani, S.M. Chen, *ACS Appl Nano Mater* 4 (2021) 5883–5894.
- [152] Y.L. Min, K. Zhang, Y.C. Chen, Y.G. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 175 (2011) 76–83.
- [153] D.P. Dutta, M. Ramakrishnan, M. Roy, A. Kumar, *J Photochem Photobiol A Chem* 335 (2017) 102–111.
- [154] D. Ozer, E.T. Tunca, N.A. Oztas, *Journal of Nanoparticle Research* 23 (2021).
- [155] M.M. Sajid, H. Zhai, N.A. Shad, M. Shafique, A.M. Afzal, Y. Javed, S.B. Khan, M. Ikram, N. Amin, Z. Zhang, *Mater Sci Semicond Process* 129 (2021).
- [156] Q.A. Alsulami, A. Rajeh, M.A. Mannaa, S.M. Albukhari, D.F. Baamer, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 27349–27363.
- [157] A. Mishra, A. Panigrahi, P. Mal, S. Penta, G. Padmaja, G. Bera, P. Das, P. Rambabu, G.R. Turpu, *J Alloys Compd* 842 (2020).
- [158] Y. Artioli, in: *Encyclopedia of Ecology*, 2008.
- [159] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, & Muhammad, J. Iqbal, M. Hussain, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021) 9050–9066.
- [160] E. Rápó, S. Tonk, *Molecules* 26 (2021).
- [161] S. Karimi, M. Tavakkoli Yaraki, R.R. Karri, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019) 535–553.
- [162] M. Saxena, N. Sharma, R. Saxena, *Surfaces and Interfaces* 21 (2020).
- [163] S. Karimi, M. Tavakkoli Yaraki, R.R. Karri, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019) 535–553.

- [164] J. Lundqvist, C. von Brömssen, A.K. Rosenmai, Å. Ohlsson, T. Le Godec, O. Jonsson, J. Kreuger, A. Oskarsson, *Environ Sci Eur* 31 (2019).
- [165] F. Le Cor, S. Slaby, V. Dufour, A. Iuretig, C. Feidt, X. Dauchy, D. Banas, *Science of the Total Environment* 788 (2021).
- [166] M. Syafrudin, R.A. Kristanti, A. Yuniarto, T. Hadibarata, J. Rhee, W.A. Al-Onazi, T.S. Algarni, A.H. Almarri, A.M. Al-Mohaimed, *Int J Environ Res Public Health* 18 (2021) 1–15.
- [167] A.K. Rana, Y.K. Mishra, V.K. Gupta, V.K. Thakur, *Science of the Total Environment* 797 (2021).
- [168] M. Andrunik, T. Bajda, *Materials* 14 (2021).
- [169] Z.N. Garba, A.K. Abdullahi, A. Haruna, S.A. Gana, *Beni Suef Univ J Basic Appl Sci* 10 (2021).
- [170] A.E.A.A. Said, A.G. Ludwick, H.A. Aglan, *Bioresour Technol* 100 (2009) 2219–2222.
- [171] S.T. Hsu, L.C. Chen, C.C. Lee, T.C. Pan, B.X. You, Q.F. Yan, *J Hazard Mater* 171 (2009) 465–470.
- [172] G. Jaria, V. Calisto, M.V. Gil, M. Otero, V.I. Esteves, *J Colloid Interface Sci* 448 (2015) 32–40.
- [173] M.I. Al-Zaben, W.K. Mekhamer, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S1523–S1529.
- [174] P.A. Deyris, F. Pelissier, C.M. Grison, P. Hesemann, E. Petit, C. Grison, *Chemosphere* 313 (2023).
- [175] H. El Bakouri, J. Morillo, J. Usero, E. Vanderlinden, H. Vidal, *Bioresour Technol* 101 (2010) 5084–5091.
- [176] V. Okumuş, K.S. Çelik, S. Özdemir, A. Dündar, E. Kılınç, *Desalination Water Treat* 56 (2015) 1898–1907.
- [177] M.T. Aswani, M. Yadav, A.V. Kumar, S. Tiwari, T. Kumar, M.V.P. Kumar, *Water Science and Technology* 82 (2020) 468–480.
- [178] V. Vasić, D. Kukić, M. Šćiban, N. Đurišić-Mladenović, N. Velić, B. Pajin, J. Crespo, M. Farre, Z. Šereš, *Water (Switzerland)* 15 (2023).
- [179] M. Stanisiz, Klapiszewski, M.N. Collins, T. Jesionowski, *Mater Today Chem* 26 (2022).
- [180] M. Norgren, H. Edlund, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 19 (2014) 409–416.
- [181] H. Yao, Y. Wang, J. Liu, M. Xu, P. Ma, J. Ji, Z. You, *Front Mater* 8 (2022).
- [182] A.L. Popovic, J.D. Rusmirovic, Z. Velickovic, T. Kovacevic, A. Jovanovic, I. Cvijetic, A.D. Marinkovic, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 93 (2021) 302–314.

- [183] S.E. Ban, E.J. Lee, J. Yoon, D.J. Lim, I.S. Kim, J.W. Lee, *Ind Crops Prod* 200 (2023).
- [184] Y. Ge, Z. Li, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 7181–7192.
- [185] M.S. Karunarathna, R.C. Smith, *Sustainability (Switzerland)* 12 (2020).
- [186] F. Ning, J. Zhang, M. Kang, C. Ma, H. Li, Z. Qiu, *J Appl Polym Sci* 138 (2021).
- [187] L. Zou, P. Shao, K. Zhang, L. Yang, D. You, H. Shi, S.G. Pavlostathis, W. Lai, D. Liang, X. Luo, *Chemical Engineering Journal* 364 (2019) 160–166.
- [188] A. Al-Kinani, M. Gheibi, M. Eftekhari, *Model Earth Syst Environ* 5 (2019) 1627–1633.
- [189] E.A. Moawed, A.B. Abulkibash, M.F. El-Shahat, *Environ Nanotechnol Monit Manag* 3 (2015) 61–66.
- [190] Y.M. Li, X. Miao, Z.G. Wei, J. Cui, S.Y. Li, R.M. Han, Y. Zhang, W. Wei, *Dig J Nanomater Biostruct* 11 (2016) 1045–1061.
- [191] A. Al-Kinani, M. Gheibi, M. Eftekhari, *Model Earth Syst Environ* 5 (2019) 1627–1633.
- [192] G. Sharma, A. Kumar, K. Devi, S. Sharma, M. Naushad, A.A. Ghfar, T. Ahamad, F.J. Stadler, *Int J Biol Macromol* 114 (2018) 295–305.
- [193] H.L. Abd El-Mohdy, E.A. Hegazy, E.M. El-Nesr, M.A. El-Wahab, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 49 (2012) 814–827.
- [194] EFSA, *EFSA Journal* 11 (2013).
- [195] S. Scholz, E. Sela, L. Blaha, T. Braunbeck, M. Galay-Burgos, M. García-Franco, J. Guinea, N. Klüver, K. Schirmer, K. Tanneberger, M. Tobor-Kaplon, H. Witters, S. Belanger, E. Benfenati, S. Creton, M.T.D. Cronin, R.I.L. Eggen, M. Embry, D. Ekman, A. Gourmelon, M. Halder, B. Hardy, T. Hartung, B. Hubesch, D. Jungmann, M.A. Lampi, L. Lee, M. Léonard, E. Küster, A. Lillicrap, T. Luckenbach, A.J. Murk, J.M. Navas, W. Peijnenburg, G. Repetto, E. Salinas, G. Schüürmann, H. Spielmann, K.E. Tollefsen, S. Walter-Rohde, G. Whale, J.R. Wheeler, M.J. Winter, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 67 (2013) 506–530.
- [196] P.G.C. Douch, *Xenobiotica* 3 (1973) 367–389.
- [197] J. Ma, R. Zheng, L. Xu, S. Wang, *Ecotoxicol Environ Saf* 52 (2002) 57–61.
- [198] K. Chandrashekar, K. Kaveriappa, *Environmental Biology Coastal Ecosystem* (1994) 195–204.
- [199] J.P. Zubrod, D. Englert, A. Feckler, N. Koksharova, M. Kanschak, R. Bundschuh, N. Schnetzer, K. Englert, R. Schulz, M. Bundschuh, *Environ Sci Technol* 49 (2015) 1173–1181.
- [200] J.G.M. Cuppen, P.J. Van den Brink, E. Camps, K.F. Uil, T.C.M. Brock, *Aquatic Toxicology* 48 (2000) 233–250.

- [201] P.J. Van Den Brink, J. Hattink, F. Bransen, E. Van Donk, T.C.M. Brock, P.J. Van Den Brink, *Aquatic Toxicology* 48 (2000) 251–264.
- [202] J.H. Canton, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (1976).
- [203] R.P.A. Van Wijngaarden, S.J.H. Crum, K. Decraene, J. Hattink, A. Van Kammen, *Chemosphere* 37 (1998) 673–683.
- [204] A. Rico, A. V. Waichman, R. Geber-Corrêa, P.J. Van Den Brink, *Ecotoxicology* 20 (2011) 625–634.
- [205] H.L. Schulte, J.P. Barreto Sousa, D. Sousa-Moura, C.K. Grisolia, L.S. Espindola, *Chemosphere* 263 (2021).
- [206] B.F. Abramović, V.N. Despotović, D. V. Šojić, D.Z. Orčić, J.J. Csanádi, D.D. Četojević-Simin, *Chemosphere* 93 (2013) 166–171.
- [207] J. Perendija, Z.S. Veličković, I. Cvijetić, S. Lević, A.D. Marinković, M. Milošević, A. Onjia, *Process Safety and Environmental Protection* 147 (2021) 609–625.
- [208] S. Liu, C. Yu, H. Tian, T. Hu, Y. He, Z. Li, W. Tan, L. Zhang, L. Duan, *J Plant Growth Regul* 37 (2018) 166–173.
- [209] D. Carnevali, M.G. Rigamonti, T. Tabanelli, G.S. Patience, F. Cavani, *Appl Catal A Gen* 563 (2018) 98–104.
- [210] U. Schwertman, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, second, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [211] I. Langmuir, *J Am Chem Soc* 40 (1918) 1361–1403.
- [212] H. Freundlich, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 57U (1907) 385–470.
- [213] M. Bugarčić, Z. Velickovic, Z. Radovanovic, M. Milosevic, S. Mijatov, J. Stojanovic, A. Marinkovic, *Science of Sintering* (2023) 63–63.
- [214] M.M. Dubinin, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences* 55 (1947) 327–329.
- [215] Y.S. Ho, G. Mckay, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451–465.
- [216] Y.S. Ho, *J Hazard Mater* 136 (2006) 681–689.
- [217] W.J. Weber, C.J. Morris, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31–59.
- [218] M. Bugarčić, Z. Lopičić, T. Šoštarić, A. Marinković, J.D. Rusmirovic, D. Milošević, M. Milivojević, *J Environ Chem Eng* 9 (2021).
- [219] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2st ed., Oxford University Press, 1956.
- [220] S. Arrhenius, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 4 (1889) 96–116.
- [221] by J. Willard Gibbs, *Am J Sci* (1878).

- [222] G.S. Bohart, E.Q. Adams, *J Am Chem Soc* 42 (1920) 523–544.
- [223] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, *Am Ind Hyg Assoc J* 45 (1984) 509–516.
- [224] R.M. Clark, Atkinson, R. *Chem. Rev* 19 (1985) 872–880.
- [225] H. Sontheimer, J. Crittenden, S. Summers, *Activated Carbon for Water Treatment*, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- [226] T.A. Halgren, *J Comput Chem* 20 (1999) 720–729.
- [227] J.J.P. Stewart, *J Mol Model* 19 (2013) 1–32.
- [228] A. Klamt, G. Schüürmann, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1993) 799–805.
- [229] O. Trott, A.J. Olson, *J Comput Chem* 31 (2010) 455–461.
- [230] A. Pedretti, L. Villa, G. Vistoli, *J Comput Aided Mol Des* 18 (2004) 167–173.
- [231] A. Pedretti, A. Mazzolari, S. Gervasoni, L. Fumagalli, G. Vistoli, *Bioinformatics* 37 (2021) 1174–1175.
- [232] P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, *Journal of Chemical Physics* 113 (2000) 2544–2551.
- [233] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Catal Commun* 9 (2008) 82–84.
- [234] A. Tomašević, D. Mijin, M. Radišić, N. Prlainović, I. Cvijetić, D. V. Kovačević, A. Marinković, *J Photochem Photobiol A Chem* 391 (2020).
- [235] M. Stevanovic, S. Gasic, M. Pipal, L. Blahova, D. Brkic, N. Neskovic, K. Hilscherova, *Aquatic Toxicology* 188 (2017) 54–63.
- [236] ISO 7346-1:1996, *Water Quality -Determination of the Acute Lethal Toxicity of Substances to a Freshwater Fish [Brachyodanio Rerio (Teleostei, Cyprinidae)] – Part 1: Static Method; Part 2: Semi-Static Method.*, 1996.
- [237] OECD, *Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test.*, 2013.
- [238] Y. Zhao, K. Yao, Q. Cai, Z. Shi, M. Sheng, H. Lin, M. Shao, *CrystEngComm* 16 (2014) 270–276.
- [239] A.G. Tamirat, W.N. Su, A.A. Dubale, H.M. Chen, B.J. Hwang, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 5949–5961.
- [240] Y. Cui, Y. Xue, R. Zhang, J. Zhang, X. Li, X. Zhu, *J Mater Chem A Mater* 7 (2019) 21911–21917.
- [241] R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G.M. Colonna, A. Guagliardi, N. Masciocchi, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 4820–4827.

- [242] V.D. Nithya, R.K. Selvan, C. Sanjeeviraja, D.M. Radheep, S. Arumugam, *Mater Res Bull* 46 (2011) 1654–1658.
- [243] X. Zhu, J. Chen, X. Yu, X. Zhu, X. Gao, K. Cen, *RSC Adv* 5 (2015) 30416–30424.
- [244] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Salavati-Niasari, M. Masjedi-Arani, F. Mazloom, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 474–485.
- [245] S. George, S. Pokhrel, Z. Ji, B.L. Henderson, T. Xia, L. Li, J.I. Zink, A.E. Nel, L. Mädler, *J Am Chem Soc* 133 (2011) 11270–11278.
- [246] M. Yeganeh, E. Charkhloo, H.R. Sobhi, A. Esrafil, M. Gholami, *Chemical Engineering Journal* 428 (2022).
- [247] S. Huang, C. Chen, H. Tsai, J. Shaya, C. Lu, *Sep Purif Technol* 197 (2018) 147–155.
- [248] K.A. Lewis, J. Tzilivakis, D.J. Warner, A. Green, *Human and Ecological Risk Assessment* 22 (2016) 1050–1064.
- [249] A. Jovanovic, M. Bugarcic, M. Sokic, T. Barudzija, V. Pavicevic, A. Marinkovic, *Hem Ind* (2024) 4–4.
- [250] H. Tan, Q. Li, H. Zhang, C. Wu, S. Zhao, X. Deng, Y. Li, *Science of the Total Environment* 722 (2020).
- [251] K. Alamelu, B.M. Jaffar Ali, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 5720–5731.
- [252] H. Yoon, D. Kim, M. Park, J. Kim, J. Kim, W. Srituravanich, B. Shin, Y. Jung, S. Jeon, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 12114–12121.
- [253] A.S. Sindhu, N.B. Shinde, S. Harish, M. Navaneethan, S.K. Eswaran, *Chemosphere* 287 (2022).
- [254] T. Guo, S. Yang, Y. Chen, L. Yang, Y. Sun, Q. Shang, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021) 12459–12473.
- [255] Sigma Aldrich, (2023).
- [256] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, *Nanoscale Res Lett* 6 (2011) 1–8.
- [257] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal Today* 41 (1998) 207–219.
- [258] V.R. Djokić, A.D. Marinković, R.D. Petrović, O. Ersen, S. Zafeiratos, M. Mitrić, C. Ophus, V.R. Radmilović, D.T. Janačković, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 33058–33068.
- [259] I.C. Nica, M.S. Stan, M. Popa, M.C. Chifiriuc, V. Lazar, G.G. Pircalabioru, I. Dumitrescu, M. Ignat, M. Feder, L.C. Tanase, I. Mercioniu, L. Diamandescu, A. Dinischiotu, *Int J Mol Sci* 18 (2017).

- [260] S. Tada-Oikawa, G. Ichihara, H. Fukatsu, Y. Shimanuki, N. Tanaka, E. Watanabe, Y. Suzuki, M. Murakami, K. Izuoka, J. Chang, W. Wu, Y. Yamada, S. Ichihara, *Int J Mol Sci* 17 (2016) 576.
- [261] W. Dufou, H. Terrisse, M. Richard-Plouet, E. Gautron, F. Popa, B. Humbert, M.H. Ropers, *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess* 34 (2017) 653–665.
- [262] C.B. Contreras, G. Chagas, M.C. Strumia, D.E. Weibel, *Appl Surf Sci* 307 (2014) 234–240.
- [263] D. Tudela, *J Chem Educ* 85 (2008) 863–865.
- [264] X. Wang, S. Li, H. Yu, J. Yu, S. Liu, *Chemistry - A European Journal* 17 (2011) 7777–7780.
- [265] Y. Liu, C. yan Liu, Q. hui Rong, Z. Zhang, *Appl Surf Sci* 220 (2003) 7–11.
- [266] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii, *Nanoscale* 5 (2013) 5476–5488.
- [267] K. Saoud, R. Alsoubaihi, N. Bensalah, T. Bora, M. Bertino, J. Dutta, *Mater Res Bull* 63 (2015) 134–140.
- [268] E.H. Alsharaeh, T. Bora, A. Soliman, F. Ahmed, G. Bharath, M.G. Ghoniem, K.M. Abu-Salah, J. Dutta, *Catalysts* 7 (2017).
- [269] F. Zhang, X. Zhu, J. Ding, Z. Qi, M. Wang, S. Sun, J. Bao, C. Gao, *Catal Letters* 144 (2014) 995–1000.
- [270] A. Tomašević, A. Marinković, D. Mijin, M. Radišić, S. Porobić, N. Prlainović, S. Gašić, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 26 (2020) 237–247.
- [271] H. Tan, Q. Li, H. Zhang, C. Wu, S. Zhao, X. Deng, Y. Li, *Science of the Total Environment* 722 (2020).
- [272] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, *Desalination Water Treat* 39 (2012) 149–157.
- [273] G. Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, *Water Treatment: Principles and Design*, 2nd ed., Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2005.
- [274] L. Rafati, M.H. Ehrampoush, A.A. Rafati, M. Mokhtari, A.H. Mahvi, *J Environ Health Sci Eng* 17 (2019) 753–765.
- [275] A. Negrea, M. Mihailescu, G. Mosoarca, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, V. Minzatu, *Int J Environ Res Public Health* 17 (2020) 1–14.
- [276] A. V. Baskar, N. Bolan, S.A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L.P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, B. Sarkar, M.B. Kirkham, J. Rinklebe, S. Wang, H. Wang, R. Balasubramanian, K.H.M. Siddique, *Science of the Total Environment* 822 (2022).

- [277] D.A. Gkika, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, *Science of the Total Environment* 822 (2022).
- [278] R. López-Mondéjar, D. Zühlke, D. Becher, K. Riedel, P. Baldrian, *Sci Rep* 6 (2016).
- [279] J. Yao, L. Gui, S. Yin, *AMB Express* 11 (2021).
- [280] C.-Y. Huang, C.-J. Shieh, C.-D. Dong, J. Sousa, S.C. Silvério, A.M.A. Costa, L.R. Rodrigues, *Catalysts* 12 (2022).
- [281] D. Chmolowska, N. Hamda, R. Laskowski, *J Soils Sediments* 17 (2017) 299–305.
- [282] N. Saha, D. Kadu, G. Madhu, *Journal of Applied Packaging Research* 11 (2019).
- [283] SEPA, *Pravilnik o Parametrima Ekološkog Hemijskog i Kvantitativnog Statusa Površinskih i Podzemnih Voda*, 2011.
- [284] S. Chavoshan, M. Khodadadi, N. Nasseh, *J Environ Health Sci Eng* 18 (2020) 107–117.
- [285] A.S. Yusuff, L. Taofeek Popoola, E.I. Aderibigbe, *J Environ Chem Eng* 8 (2020).
- [286] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl Catal B* 42 (2003) 319–335.
- [287] A. Tomašević, D. Mijin, A. Marinković, M. Radišić, N. Prlainović, R. Đurović-Pejčev, S. Gašić, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 13808–13822.
- [288] A. Fawzy, H. Mahanna, M. Mossad, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022) 68532–68546.
- [289] C.B. Anucha, I. Altin, Z. Biyiklioglu, E. Bacaksiz, I. Polat, V.N. Stathopoulos, *Nanomaterials (Basel)* 10 (2020).
- [290] A. Akbari, Z. Sabouri, H.A. Hosseini, A. Hashemzadeh, M. Khatami, M. Darroudi, *Inorg Chem Commun* 115 (2020).
- [291] X. Gao, Q. Guo, G. Tang, W. Peng, Y. Luo, D. He, *Journal of Water Reuse and Desalination* 9 (2019) 301–309.
- [292] SEPA, *Rezultati Ispitivanja Kvaliteta Vode Reke Dunav i Reke Save Na Širem Području Grada Beograda 12.10.2022.*, Beograd, 2022.
- [293] A.M. Dugandžić, A. V. Tomašević, M.M. Radišić, N. Šekuljica, D. Mijin, S.D. Petrović, *J Photochem Photobiol A Chem* 336 (2017) 146–155.
- [294] X. Zhu, M.A. Nanny, E.C. Butler, *J Photochem Photobiol A Chem* 185 (2007) 289–294.
- [295] SEPA, *Rezultati Ispitivanja Kvaliteta Vode Reke Dunav i Save Na Širem Području Grada Beograda*, 2024.
- [296] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [297] S. Kouras-Hadef, S. Hamdache, P. de Sainte-Claire, M. Sleiman, F. Jaber, C. Richard, *J Photochem Photobiol A Chem* 360 (2018) 262–269.

- [298] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem Rev* 114 (2014) 9919–9986.
- [299] C. Tomlin, *The Pesticide Manual: A World Compendium*, 15th ed., British Crop Production Council, Alton, UK, 2009.
- [300] S. Singh, N. Singh, V. Kumar, S. Datta, A.B. Wani, D. Singh, K. Singh, J. Singh, *Environ Chem Lett* 14 (2016) 317–329.
- [301] T.S. Andrade, J.F. Henriques, A.R. Almeida, A.L. Machado, O. Koba, P.T. Giang, A.M.V.M. Soares, I. Domingues, *Aquatic Toxicology* 170 (2016) 390–399.
- [302] A. Ludwikowska, B. Bojarski, H. Lutnicka, K.B. Trzeciak, M. Socha, *Archives of Polish Fisheries* 21 (2013) 367–371.
- [303] L. Palanikumar, A.K. Kumaraguru, C.M. Ramakritinan, M. Anand, *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (2014) 765–774.
- [304] C.M. Ireland, K. Gull, W.E. Gutteridge, C.I. Pogson, *Biochem Pharmacol* 28 (1979) 2680–2682.
- [305] Y. Hashimoto, T. Mori, N. Ohnuma, T. Noguchi, *Toxicol Appl Pharmacol* 23 (1972) 616–622.
- [306] A. Feki, H. Ben Saad, I. Jaballi, C. Magne, O. Boudawara, K.M. Zeghal, A. Hakim, Y. Ben Ali, I. Ben Amara, *Cell Mol Biol* 63 (2017) 20–28.
- [307] Y. Wang, Z. Yu, Z. Fan, Y. Fang, L. He, M. Peng, Y. Chen, Z. Hu, K. Zhao, H. Zhang, C. Liu, *Ecotoxicol Environ Saf* 226 (2021).
- [308] A. Jabbar, A. Pingitore, S.H.S. Pearce, A. Zaman, G. Iervasi, S. Razvi, *Nat Rev Cardiol* 14 (2016) 39–55.
- [309] E.I. Morkin L Flink, S. Goldman, *Progress in Cardiovascular Disease* (1983).

Биографија

Кандидат Александар (Андрија) Јовановић је рођен 25.12.1996. године у Београду (Република Србија). Основну школу и Девету гимназију завршио је у Београду. Основне академске студије је завршио на Технолошко–металуршком факултету Универзитета у Београду 2019. године (смер: Инжењерство заштите животне средине) са просечном оценом 8,61. Истраживања везана за Завршни рад под називом: „Испитивање адсорпционих својстава амина модификованих микросфера на бази лигнина за уклањање диклофенака и метопролола из водених раствора“, реализована су на Технолошко–металуршком факултету у Београду, под руководством ментора проф. др Александра Маринковића. Завршни мастер рад под називом: „Употреба и оптимизација унапређених оксидационих процеса у пречишћавању отпадних вода из фабрике стрељачке муниције“, одбранио је на Технолошко–металуршком факултету у Београду 2020. године (смер: Инжењерство заштите животне средине) под менторством проф. др Владимира Павићевића уз просечну оценом 9,43. Исте године уписује докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету. Полаже све испите предвиђене програмом смера, као и Завршни испит, са укупном просечном оценом 9,58. Победник је такмичења за Најбољу технолошку иновацију 2019. (вођа тима) и 2020. (члан тима) године у конкуренцији студентских тимова. Добитник је више награда (златних медаља) на међународним и националним сајмовима иновација.

Верификација научног доприноса у вези са докторском дисертацијом

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1. **Aleksandar Jovanović**, Marija Stevanović, Tanja Barudžija, Ilija Cvijetić, Slavica Lazarević, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković, Advanced technology for photocatalytic degradation of thiophanate-methyl: Degradation pathways, DFT calculations and embryotoxic potential, *Process Safety and Environmental Protection*, vol 178, 2023, pp 423-443, ISSN 0957-5820, IF (2023) = 7,8; <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.08.054>.

Међународни часопис (M23)

1. **Aleksandar Jovanović**, Mladen Bugarčić, Miroslav Sokić, Tanja Barudžija, Vladimir Pavićević, Aleksandar Marinković. Photodegradation of thiophanate-methyl under simulated sunlight by utilization of novel composite photocatalysts. *HEMIJSKA INDUSTRIJA (Chemical Industry)* (2024), Online First, ISSN 0367-598X, IF (2023) = 0,9; <https://doi.org/10.2298/HEMIND230523004J>.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

1. **Aleksandar Jovanović**, Mladen Bugarčić, Nataša Knežević, Jovana Bošnjaković, Jelena Lukić, Antonije Onjia, Aleksandar Marinković, Removal of xenobiotics from wastewaters using photolysis under sun-light irradiation: experimental approach and process design, "XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska", Banja Luka, 21-22 October 2022, pp 206- 210, ISBN: 978-99938-54-90-6.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. Marija Stevanović, **Aleksandar Jovanović**, Maja Đolić, Zlate Veličković, Natalija Čutović, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković, The Embryotoxic Potential and Photocatalytic Degradation of Thiophanate-Methyl, 21st European Meeting on Environmental Chemistry, Novi Sad, Serbia, 30.11. – 03.12.2021, pp 42, ISBN 978-86-7132-078-8;
2. **Aleksandar Jovanović**, Marija Stevanović, Mladen Bugarčić, Miroslav Sokić, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković, The Removal of Thiophanate-Methyl Using Novel Synthesized Catalysts CeO₂-P25 Under Simulated Sunlight: Structural Characterisation and Photocatalytic Activity, 22nd European Meeting on Environmental Chemistry, 5 – 8 December 2022, Ljubljana, Slovenia, pp 68, ISBN 978-961-297-034-5.

Саопштења са скупа националног значаја штампано у целини M63

1. **Aleksandar Jovanović**, Tijana Adžić, Mladen Bugarčić, Nataša Knežević, Jovana Bošnjaković, Aleksandar Marinković, Fotokatalitička degradacija tiofanat metila, Šesti naučno-stručni skup Politehnika, Beograd, 10. decembar, 2021, strane: 155 – 160, ISBN-978-86-7498-087-3;
2. **Aleksandar Jovanović**, Mladen Bugarčić, Marija Stevanović, Maja Đolić, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković; Primena procesa fotokatalize za razgradnju pesticida u industrijskim otpadnim vodama; IX memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija" 31.03. - 01.04.2022., Novi Sad, str. 37-41, ISBN: 978-86-7031-604-1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Александар Јовановић

Број индекса 4010/2020

Изјављујем

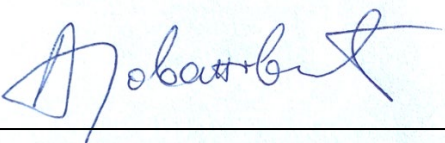
да је докторска дисертација под насловом

Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 30.05.2024.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александар Јовановић

Број индекса 4010/2020

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада **Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије родуката деградације**

Ментор Владимир Павићевић

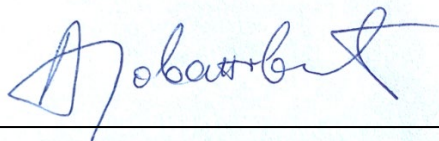
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 30.05.2024.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије родуката деградације

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

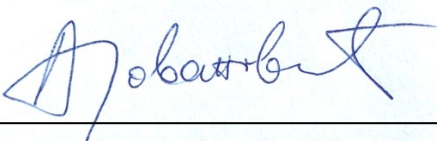
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 30.05.2024.



1. **Ауторство.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

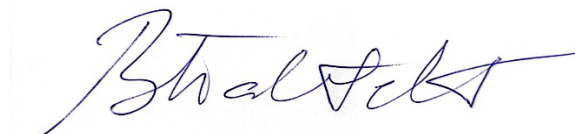
ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продукта деградације”, аутора Александра А. Јовановића, констатујем да утврђено подударање текста износи 5%. Овај степен подударности последица је личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, теоријских података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације), што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

11.06.2024. године

Ментор



Др Владимир Павићевић, ванредни професор

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршког факултета