

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Милош С. Тошић

**Побољшање фотокаталитичких својстава
титан(IV)-оксида дејством зрачења
импулсног ласера и процена токсичности
производа фотокаталитичке разградње
карбофурана**

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Miloš S. Tošić

**The improvement of photocatalytic properties
of titanium(IV) oxide via pulsed laser irradiation
and assessment of the toxicity of carbofuran
photocatalytic degradation products**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Ментори:

.....

Др Сузана Димитријевић-Бранковић, редовни професор, Технолошко-металуршки факултет,
Универзитет у Београду

.....

Др Милош Момчиловић, научни саветник, Лабораторија за физичку хемију,
Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије:

.....

Др Душан Мијин, редовни професор, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у
Београду

.....

Др Александра Перић-Грујић, редовни професор, Технолошко-металуршки факултет,
Универзитет у Београду

.....

Др Владимир Рајић, научни сарадник, Лабораторија за атомску физику,
Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране:

Експерименти су урађени највећим делом у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ у оквиру програмске теме „Развој ласерских метода за детекцију загађења и праћење стања животне средине“ која се реализује у оквиру Програма 2 „Животна средина и здравље“ док је један део експеримената урађен на Катедри за биохемијско инжењерство и биотехнологију, Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду.

Ментору, др Милошу Момчиловићу, научном саветнику Института „Винча“ и руководиоцу Лабораторије за физичку хемију, који је предложио тему за овај рад, дугујем неизмерну захвалност на саветима, помоћи и брзи током експеримената и изради докторске дисертације, као и на поверењу и стрпљењу.

Велику захвалност дугујем ментору др Сузани Димитријевић-Бранковић, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, на идејама, саветима, смерницама и поверењу током експеримената и изради докторске дисертације.

Захваљујем се др Душану Мијину и др Александри Перић-Грујић, редовним професорима Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, као и др Владимиру Рајићу, научном сараднику Института „Винча“ на интересовању и корисним саветима који су допринели коначном изгледу докторске дисертације.

Др Стевану Стојадиновићу, редовном професору Физичког факултета, Универзитета у Београду, желим да се захвалим на помоћи при анализама, техникама XRD и фотолуминесценције.

Др Илинки Пећинар, ванредном професору Пољопривредног факултета, Универзитета у Београду и др Александри Радуловић, вишем научном сараднику се захваљујем на колегијалности и помоћи при анализама Раман спектроскопијом.

Посебну захвалност на великој помоћи дугујем мр Јасмини Савић, стручном саветнику Института „Винча“. Др Снежани Брковић, др Ивани Перовић и др Сањи Живковић, научним сарадницима Института „Винча“ се захваљујем на пруженој помоћи у битним тренуцима током реализације експеримената. Такође се захваљујем свим колегиницама и колегама из Лабораторије за физичку хемију Института „Винча“ на интересовању и пруженој подршци током извођења експеримента и изради докторске дисертације.

Немањи Латасу, истраживачу приправнику Института „Винча“ се захваљујем на помоћи при анализама техником UV-Vis DRS.

Дипл. инж. технол. Јасни Савановић изражавам велику захвалност на колегијалности и пруженој подршци.

Овом приликом се захваљујем мом пријатељу Велимиру Радосављевићу на помоћи при набављању материјала за израду експеримената.

На крају, посебну захвалност дугујем мојој породици, оцу Слободану, мајци Марјани и брату Мирку на неизмерној љубави, разумевању и подршци.

Побољшање фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида дејством зрачења импулсног ласера и процена токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

Резиме

Основни предмет истраживања ове дисертације је површинска модификација мете од титана применом импулсног ласерског зрачења у циљу добијања фотокатализатора, побољшаних фотокаталитичких својстава, на основи титан(IV)-оксида. Ласерски третирани и нетретирани узорци Ti мрежице су подвргнути електрохемијској анодизацији у циљу формирања TiO₂ наноструктура како би се формирале наноструктуре са дефектима и мешавином фаза анатас-рутил код ласерски третираних узорака, што је и потврђено одговарајућим методама карактеризације. Циљ истраживања подразумевао је потврду побољшања фотокаталитичких својстава узорака који су пре електрохемијске анодизације били подвргнути ласерском третману. Побољшана фотокаталитичка својства су испитана и доказана у поступку фотокаталитичке разградње *N*-метил карбаматног пестицида карбофурана у воденом раствору под симулираним сунчевим зрачењем. Након овога, испитивани су утицаји промене укупне површине фотокаталитички најефикаснијег ласерски третираног TiO₂ фотокатализатора у фотокаталитичкој разградњи карбофурана, затим утицај мешања током процеса, промене интензитета светлости лампе која симулира сунчево зрачење, као и утицаји почетне концентрације карбофурана у води на његову кинетику разградње у присуству ласерски третираног TiO₂. Фотокаталитичка разградња карбофурана је појачана повећањем активне површине TiO₂ фотокатализатора, повећањем интензитета светлости симулираног сунчевог зрачења и увођењем мешања, али се смањује са повећањем почетне концентрације карбофурана. За практичну примену у третману чесменске и речне воде контаминираних карбофураном, ласерски третиран TiO₂ фотокатализатор се такође показао као добро решење. Студија се бавила и испитивањем цитотоксичности и фитотоксичности производа карбофурана током процеса фотокаталитичке разградње.

Кључне речи: Nd:YAG пикосекундни импулсни ласер, електрохемијска анодизација, фотокаталитичка разградња, карбофуран, ласерски третиран TiO₂, студија утицаја параметара, процена токсичности.

Научна област: Хемијске науке

Ужа научна област: Физичка хемија и Хемија животне средине

УДК број:

The improvement of photocatalytic properties of titanium(IV) oxide via pulsed laser irradiation and assessment of the toxicity of carbofuran photocatalytic degradation products

Abstract

The main subject of this dissertation research is the surface modification of a titanium target using pulsed laser irradiation in order to obtain a photocatalyst with improved photocatalytic properties, based on titanium(IV) oxide. Laser-treated and untreated Ti mesh samples were subjected to electrochemical anodization in order to form TiO₂ nanostructures with defects and a mixture of anatase-rutile phases in laser-treated samples, which was confirmed by appropriate characterization methods. The aim of the research was to confirm the improvement of the photocatalytic properties of the samples that were subjected to laser treatment before electrochemical anodization. Improved photocatalytic properties were tested and proven in the process of photocatalytic degradation of the *N*-methyl carbamate pesticide carbofuran in aqueous solution under simulated solar irradiation. After this, the effects of changing the total surface area of the most photocatalytically efficient laser-treated TiO₂ photocatalyst in the photocatalytic degradation of carbofuran, stirring during the process, changes in the light intensity of the lamp that simulates solar irradiation, as well as the influence of the concentration of carbofuran in water on its decomposition kinetics, were investigated in the presence of laser-treated TiO₂. The photocatalytic degradation of carbofuran is enhanced by increasing the active surface of the TiO₂ photocatalyst, increasing the light intensity of simulated solar irradiation, and introducing stirring, but it decreases with increasing the initial concentration of carbofuran. For practical application in the treatment of tap and river water contaminated with carbofuran, the laser-treated TiO₂ photocatalyst also proved to be a good solution. The study also examined the cytotoxicity and phytotoxicity of carbofuran products during the photocatalytic degradation process.

Key words: Nd:YAG picosecond pulsed laser, electrochemical anodization; photocatalytic degradation, carbofuran, laser treated TiO₂, study of the influence of parameters, toxicity assessment.

Scientific field: Chemical sciences

Scientific subfield: Physical Chemistry and Environmental Chemistry

UDC number:

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски део.....	4
2.1 Напредни оксидациони процеси.....	4
2.1.1 Фотокатализа - општи концепт, принципи, примене.....	6
2.1.2 Титан(IV)-оксид - својства, структура, примене.....	8
2.1.3 Титан(IV)-оксид - фотокатализатор.....	9
2.1.4 Наноструктуре TiO ₂	10
2.1.5 Синтеза TiO ₂ наноцеви - Анодна оксидација (Електрохемијска анодизација).....	11
2.1.6 Параметри електрохемијске анодизације - Утицај електролита, рН вредности, напона, времена анодизације, температуре и концентрације флуорида.....	11
2.1.7 Процес електрохемијске анодизације.....	12
2.1.8 Процес жарења и фазна трансформација TiO ₂ наноцеви.....	14
2.1.9 Механизам фотокаталитичког процеса на површини TiO ₂ наноцеви.....	15
2.2 Ласерски системи.....	19
2.2.1 Историјат, својства, принцип рада и подела.....	19
2.2.2 Ласерска модификација материјала - интеракција ласерског зрачења са чврстом површином ..	20
2.2.3 Пикосекундни импулсни ласер (Nd:YAG).....	22
2.3 Примена ултракратких ласерских импулса у побољшању фотокаталитичких својстава TiO ₂	24
2.4 Методе карактеризације синтетисаних TiO ₂ фотокатализатора.....	24
2.4.1 Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља (FESEM).....	25
2.4.2 Рендгенска дифракција праха (XRD).....	25
2.4.3 Раман спектроскопија.....	25
2.4.4 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија X - зрацима (XPS).....	26
2.4.5 Ултраљубичасто - видљива спектроскопија са дифузном рефлексијом (UV-Vis DRS).....	26
2.4.6 Фотолуминесцентна спектроскопија.....	27
2.5 Хроматографске метода за праћење ефикасности фотокаталитичке разградње.....	27
2.5.1 Гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC-MS).....	27
2.5.2 Течна хроматографија ултра високих перформанси са фотодиодним низом (UPLC-PDA).....	28
2.5.3 Ултраљубичаста-видљива спектроскопија (UV-Vis).....	28

2.6 Пестициди	28
2.6.1 Токсичност пестицида	29
2.6.2 Пестициди у води.....	29
2.6.3 Карбаматни пестициди	30
2.6.4 Карбофуран	31
2.7 Методе процене токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана.....	32
2.7.1 Цитотоксичност	33
2.7.2 Фитотоксичност	33
3. Екпериментални део	35
3.1 Материјали и хемикалије	36
3.2 Методе синтезе TiO ₂ фотокатализатора.....	36
3.2.1 Метода оксидације пикосекундним импулсним ласерским зрачењем	36
3.2.2 Електрохемијска анодизација и жарење	37
3.3 Карактеризација синтетисаних TiO ₂ узорака.....	39
3.4 Испитивање фотокаталитичких својстава и анализа производа фотокаталитичке разградње	42
3.5 Испитивање цитотоксичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана	46
3.5.1 Ђелијска култура и третмани.....	46
3.5.2 Испитивање ћелијског третмана коришћењем ХТТ теста.....	47
3.5.3 Статистичка обрада	47
3.6 Испитивање фитотоксичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана	47
3.6.1 Тест клијавости (<i>Hordeum vulgare L.</i>).....	48
3.6.2 Тест клијавости (<i>T. aestivum</i>)	48
4. Резултати и дискусија.....	49
4.1 Морфологија синтетисаних узорака.....	49
4.2 Структурна својства синтетисаних узорака.....	50
4.3 Оптичка својства синтетисаних узорака	53
4.4 Фотокаталитичка својства синтетисаних узорака	55
4.5 Производи фотокаталитичке разградње карбофурана.....	59
4.6 Студија испитивања утицаја параметара у фотокаталитичкој разградњи карбофурана	62
4.6.1 Реактор за фотокаталитичку разградњу	62
4.6.2 Модификације експерименталних параметара.....	62
4.6.3 Практична примена, стабилност, поновна употреба и ефекат различитих хватача на перформансе фотокатализатора.....	63

4.7 Модификације експерименталних параметара за фотокаталитичку разградњу карбофурана	63
4.7.1 Утицај мешања	63
4.7.2 Утицај интензитета светлости.....	64
4.7.3 Утицај активне површине ласерски третираних TiO_2 фотокатализатора.....	65
4.7.4 Утицај почетне концентрације карбофурана	66
4.8 Практична примена, стабилност, поновна употреба.....	70
4.9 Утицај хватача на стопе ефикасности ласерски третираног TiO_2 фотокатализатора	71
4.10 Минерализација карбофурана.....	72
4.11 Утицај фотокаталитичког третмана карбофурана на цитотоксичност и фитотоксичност	73
5. Закључак.....	79
6. Литература	81
Биографија аутора	97
Изјава о ауторству	99
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	100
Изјава о коришћењу	101
Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације.....	103

1. Увод

Ова докторска дисертација је посвећена проучавању једноставне и контролисане методе за синтезу TiO_2 са фазним спојем, ваканцијама кисеоника и Ti^{3+} , комбиновањем пикосекундног импулсног ласерског зрачења и електрохемијске анодизације у циљу унапређења фотокаталитичких својстава TiO_2 , што је и доказано у процесу фотокаталитичке разградње пестицида карбофурана. Дисертација обухвата и експерименте о испитивању утицаја мешања током процеса, утицаја промене укупне површине ласерски третираног TiO_2 фотокатлизатора у фотокаталитичкој разградњи пестицида карбофурана, затим испитивању утицаја промене интензитета светлости лампе која симулира сунчево зрачење, као и утицају концентрације карбофурана у води на његову кинетику разградње у присуству ласерски третираног TiO_2 . Студија се бави испитивањем цитотоксичности и фитотоксичности производа карбофурана током процеса фотокаталитичке разградње.

Све учесталија појава загађења животне средине, захтева унапређење у технологији еколошког пречишћавања. Конвенционални процеси пречишћавања као што су флотација, коагулација, хемијска преципитација, оксидација и адсорпција нису у стању да потпуно уклоне све загађујуће материје, често због њихових ниских концентрација као и постојаности. Поред тога, ови процеси имају ограничења, попут употребе опасних и штетних хемикалија, електричне енергије и/или других извора енергије. На пример, коагулација или флокулација користи велику количину хемикалија стварајући велике количине муља, флотација троши велику количину електричне енергије, а хемијска преципитација захтева употребу хемикалија попут креча, оксиданата, H_2S , итд. [1,2]. Напредни процеси оксидације (енгл. Advanced Oxidation Processes - AOP) нуде ефикасно решење због своје релативно ниске цене, еколошки прихватљиве, одрживе технологије третмана и способности да се превазиђу недостаци конвенционалних технологија. Титан(IV)-оксид (TiO_2) има важну улогу у AOP, због своје ефикасности, нетоксичности и одличне стабилности и велику примену као фотокаталитизатор за производњу реактивних врста кисеоника (енгл. Reactive Oxygen Species - ROS), какви су високо реактивни хидроксилни радикали ($\bullet\text{OH}$) и анјони супероксидних радикала ($\bullet\text{O}_2^-$) током процеса фотокатализе. Због ових својстава, користи се за разградњу органских загађујућих материја до CO_2 и H_2O [3–7]. Фотокатализа је процес у коме се стварају парови електрон-шупљина са енергијом побуде ($h\nu$) која је већа или једнака енергији забрањене зоне катализатора. Као резултат тога, електрони се крећу из валентне зоне у проводну зону, што доводи до одвајања фотогенерисаних носача наелектрисања [8,9]. Фотокаталитичка својства TiO_2 су веома позната, али она имају ограничења због велике енергије забрањене зоне (3,2 eV) [10]. То значи да TiO_2 може да апсорбује светлост само у UV области (који представља само 5% сунчевог спектра), ограничавајући његову ефикасност у коришћењу сунчеве енергије. Поред тога, фотогенерисани електрон-шупљине имају тенденцију да се брзо рекомбинују, што смањује фотокаталитичку ефикасност [11].

Приступ који је откривен за побољшање фотокаталитичких својстава TiO_2 је увођење дефеката на атомској скали као што су ваканције кисеоника и Ti^{3+} редукацијом Ti^{4+} , на тај начин модификујући брзину рекомбинације парова електрон-шупљина током фотокатализе, што утиче на хемијске процесе који зависе од преноса наелектрисања са електрона (e^-) или шупљина (h^+)

[12]. *In-situ* генерисани дефекти као што су Ti^{3+} и ваканције кисеоника утичу на реактивност и површинску адсорпцију важних адсорбата као што су H_2O , O_2 и загађујућих материја на TiO_2 , стварајући реактивне врсте кисеоника и активирајући молекуле загађујућих материја [13–15]. Дејством зрачења импулсних ласера може се постићи ефикасна и бесконтактна површинска модификација материјала од титана. Промена параметара ласерског зрачења (енергија ласерског импулса, трајање ласерског импулса, услови фокусирања, број акумулираних импулса, таласна дужина и околна гасна атмосфера) омогућава добијање оптималних структурних и морфолошких промена озраченог материјала од титана [16,17]. Када је изложена ласерском зрачењу, површина титана се брзо загрева, формирајући високотемпературну плазму која изазива тренутне хемијске реакције. Ове реакције доводе до промена у саставу обрађене површине, формирајући ваканције кисеоника- Ti^{3+} , деформисањем и раскидањем хемијских веза TiO_2 [18]. Такође, применом ове технике може се постићи селективна и локализована трансформација титана у TiO_2 анатас, рутил или мешавину фаза анатас-рутил. Овако постигнута мешавина фаза у одређеним односима исто може допринети у побољшању фотокаталитичких својстава TiO_2 [19].

Пестициди представљају значајну претњу по животну средину и људско здравље на глобалном нивоу, јер имају тенденцију да опстану и акумулирају се у животној средини. Сматра се да су најопаснији међу разним органским загађујућим материјама који доспевају у водену средину кроз изворе као што су производна постројења, директно површинско отицање, испирање, итд. Пестициди такође продиру у животну средину током неопходне употребе у пољопривредној производњи за сузбијање корова, инсеката, итд. Међутим, прекомерна употреба ових хемикалија резултирала је неочекиваним и опасним утицајима, што је довело до еколошке неравнотеже [20].

Карбофуран, (2,3-дихидро-2,2-диметил-7-бензофуранилметилкарбамат - $C_{12}H_{15}NO_3$) је *N*-метил карбаматни пестицид са применом у третману разних пољопривредних култура као инсектицид и нематацид. Веома је токсичан за људе када се прогута или удише и умерено токсичан када се апсорбује дермално при чему утиче на функције нервног система. Може представљати значајан ризик за особе које су у директном контакту, поготово за оне који раде у производњи или на пољима усева. Препознат је као прилично постојан у земљишту и воденим екосистемима у неутралним или киселим условима и изузетно је токсичан за сисаре, птице, рибе и дивље животиње [21]. Исплативе методе су кључне за уклањање карбофурана и сличних пестицида из воде и отпадних вода. Процеси хидролизе и микробне разградње су ефикасни, али захтевају дуго времена за водене растворе због њихове отпорности на методе биолошког третмана. Фотокатализа као део напредних оксидационих процеса, предложена је као ефикасна техника за третирање карбофурана у води у присуству TiO_2 као фотокатализатора [22]. Кључно је испитати токсичност пестицида током процеса разградње из разлога што сам процес може дати производе токсичније од матичних једињења [23]. Цитотоксичност и фитотоксичност су неке од предложених метода за испитивање токсичности производа разградње, у циљу потврде успешности фотокаталитичког процеса.

У оквиру теоријског дела докторске дисертације, приказане су основе напредних оксидационих процеса и фотокатализе. Наведена су својства, структура и примене TiO_2 , његове основе као фотокатализатора, основе у синтези TiO_2 наноцеви/наноструктура, као и методе побољшања његових фотокаталитичких својстава. У овом делу је објашњен принцип рада ласерских система, са посебним освртом на пикосекундне импулсне ласере и разматрана је интеракција ласерског зрачења са чврстим површинама. Описане су методе карактеризације површине синтетисаних материјала, методе за праћење ефикасности фотокаталитичке

разградње карбофурана, као и методе за испитивање токсичности продукта разградње карбофурана. Такође, разматран је утицај пестицида на животну средину и здравље људи са посебним освртом на карбофуран.

У експерименталном делу је детаљно описана експериментална поставка и параметри синтезе током ласерског озрачивања и електрохемијске анодизације. Приложен је опис метода и параметара коришћених у карактеризацији синтетисаних фотокатализатора, праћењу фотокаталитичке разградње карбофурана и испитивању токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана.

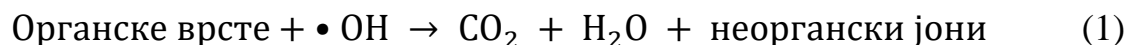
У оквиру дела Резултати и дискусија су приказани, анализирани и дискутовани резултати проистекли из синтезе, модификације и карактеризације добијених узорака, као и резултати учинка добијених узорака у фотокаталитичкој разградњи карбофурана. У оквиру овог поглавља разматрани су и резултати проистекли из оптимизације параметара попут: утицај мешања, промене укупне површине фотокаталитички најефикаснијег ласерски третираног TiO_2 фотокатализатора (30 J/cm^2) у фотокаталитичкој разградњи карбофурана, промене интензитета светлости лампе која симулира сунчево зрачење, утицај концентрације карбофурана у води на његову кинетику разградње, као и цитотоксичности и фитотоксичности карбофурана и његових производа насталих током процеса фотокаталитичке разградње.

У делу Закључак су сумирани најважнији резултати и изведени закључци ове докторске дисертације уз осврт на њихов научни допринос и потенцијалну примену.

2. Теоријски део

2.1 Напредни оксидациони процеси

Напредни оксидациони процеси су изузетно ефикасне методе за пречишћавање отпадних вода које садрже загађујуће материје који су тешко биоразградиве, инхибиторне или имају јаку хемијску стабилност. Напредни оксидациони процеси се заснивају на *in-situ* формирање изузетно реактивних оксидативних врста попут хидроксилних радикала ($\bullet\text{OH}$), који су веома ефикасни и неселективни, при чему могу оксидовати и разградити широк спектар загађујућих материја било уклањањем атома водоника из алифатичног угљеника или додавањем атома водоника двоструким везама и ароматичним прстеновима. Због ових својстава, користи се за разградњу органских загађујућих материја у безопасне облике, најидеалније у крајње производе CO_2 , H_2O и неорганске јоне, као што је приказано у реакцији (1) [24].



Напредни оксидациони процеси се одвијају у три корака:

1. Стварање јаких оксиданата попут $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}\bullet_2^-$, $\bullet\text{O}_2^-$, итд.
2. Оксиданти реагују са органским загађујућим материјама присутним у отпадној води претварајући их у биоразградива једињења.
3. Оксидација ових биоразградивих интермедијера која доводи до потпуне минерализације у CO_2 , H_2O и неорганске јоне [3].

Недостатак $\bullet\text{OH}$ радикала јесте њихов кратки животни век, око 10^{-3} s. Супероксидни радикали ($\bullet\text{O}_2^-$), хидропероксилни радикали ($\text{HO}\bullet_2^-$), сулфатни радикали ($\bullet\text{SO}_4^-$) и органски пероксилни радикали ($\bullet\text{ROO}$) су неки од радикала и активних врста кисеоника који се стварају применом ових процеса [24]. Напредни оксидациони процеси се често користе као предtretман у комбинацији са биолошким третманом да би се елиминисале загађујуће материје из отпадних вода. Ови процеси се такође могу користити као додатни корак за уклањање микрозагађујућих материја и дезинфекцију воде, за разградњу загађујућих материја у отпадним водама, на тај начин спречавајући стварање и одлагање секундарног отпадног материјала. Комбиновање различитих класа из ових процеса се показало као ефикасан метод за побољшање уклањања загађујућих материја и смањење трошкова. У табели 1 приказани су електрохемијски оксидациони потенцијали различитих оксиданата који се обично користе у напредним оксидационим процесима, из које се јасно може закључити да је $\bullet\text{OH}$ (2,8 V) један од најактивнијих оксиданата поред флуора [3].

Табела 1. Електрохемијски оксидациони потенцијали различитих оксиданата [3].

Оксидант	Електрохемијски оксидациони потенцијал (ЕОР) (V)
Флуор	3,06
Хидроксилни радикал	2,80
Атомски кисеоник	2,42
TiO ₂ + hν	2,35
Озон	2,08
Персулфат	2,01
Пербромат	1,85
Водоник-пероксид	1,78
Перхидроксилни радикал	1,70
Хипохлорит	1,49
Бромат	1,48
Хлор	1,36
Дихромат	1,33
Хлор-диоксид	1,27
Перманганат	1,24
Кисеоник (молекуларни)	1,23
Перхлорат	1,20
Бром	1,09
Јод	0,54

Напредни оксидациони процеси се могу класификовати на основу извора стварања оксидирајућих врста, односно методи за стварање •ОН, која је приказана у табели 2.

Табела 2. Класификација напредних оксидационих процеса према извору стварања $\bullet\text{OH}$ [25].

Назив	Извор $\bullet\text{OH}$
Фотолиза	UV зрачење
Процеси засновани на O_3	O_3 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
Процеси засновани на H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Фентонов процес) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (сличан Фентоновом процесу) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Фото-Фентонов процес)
Хетерогена фотокатализа	TiO_2/UV $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
Сонохемијска оксидација	Ултразвук 20 kHz – 2 MHz (Сонолиза)
Електрохемијска оксидација	Електрична енергија, 2 – 20 A (Електролиза)

Главни недостатак напредних оксидационих процеса је њихова висока цена, која је првенствено последица употребе скувих реагенаса попут водоник-пероксида (H_2O_2), као и потрошња енергије потребна за генерисање озона (O_3) или током UV зрачења. Стога, будућност ових процеса лежи у њиховом развоју и побољшању како би се осигурала њихова ефикасност и исплативост [25].

2.1.1 Фотокатализа - општи концепт, принципи, примене

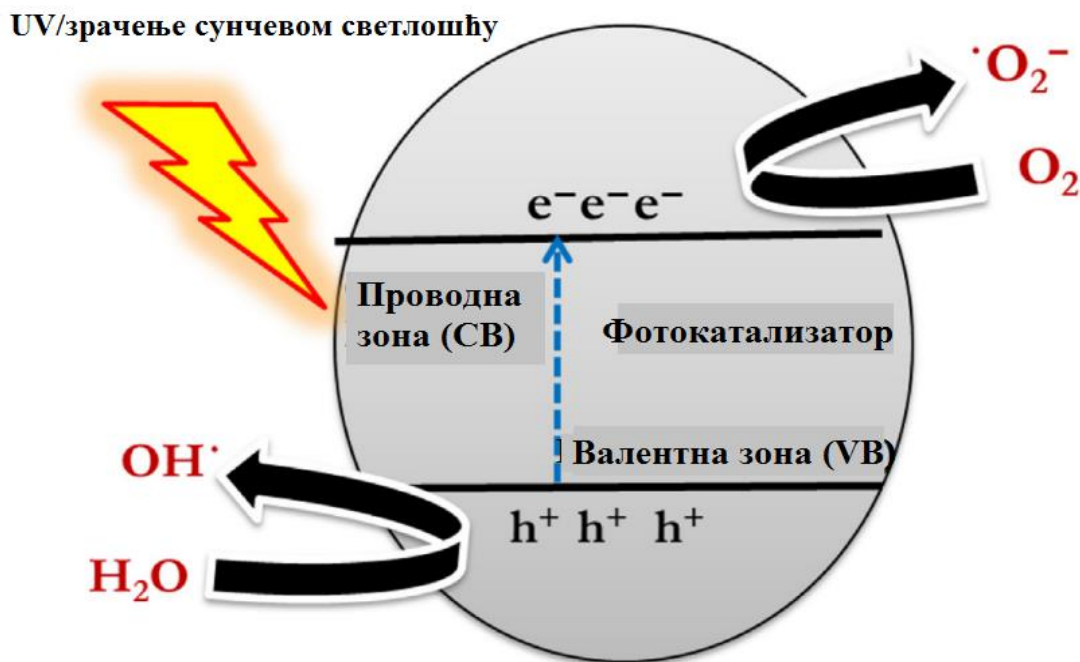
Термин фотокатализатор се састоји од две речи: ‘фото’ која се односи на фотон и реч ‘катализатор’, што подразумева материју која својим присуством мења брзину реакције. Самим тим, фотокатализатори су материјали који мењају брзину хемијске реакције при излагању светлости [26]. Фотокатализа је процес у којем фотокатализатор који је уједно и полупроводник, претвара светлосну енергију у хемијску енергију апсорбујући фотоне, односно, процес у коме се стварају парови електрон-шупљина са енергијом фотона ($h\nu$) примљеним од сунца или различитих врста вештачких извора светлости (флуоресцентне лампе, LED диоде, итд.), која је већа или једнака енергији забрањене зоне (енгл. Band gap - E_g) фотокатализатора. Као резултат тога, електрони се крећу из валентне зоне (VB) у проводну зону (CB), што доводи до одвајања фотогенерисаних носача наелектрисања. Побуђени електрони у проводној зони се користе за редукцију акцептора, стварајући $\bullet\text{O}_2^-$ док се шупљине у валентној зони користе за оксидацију донора молекула стварајући $\bullet\text{OH}$ (слика 1) [8,9,27]. Разлика енергије између валентне зоне и проводне зоне, позната је као енергија забрањене зоне. Релативни положаји проводних и валентних зона полупроводника, као и редокс потенцијал, одређују даље деловање побуђених

електрона и шупљина. Важност фотокатализе лежи у чињеници да фотокатализатор обезбеђује истовремено реакцију оксидације и реакцију редукције [28]. Након реакције фотокатализе, формирају се CO_2 , H_2O и други производи разградње [29]. На овај начин, процес фотокатализе се може лако применити у уклањању великог броја органских загађујућих материја у третману пречишћавања вода, као што су аромати, халогени деривати угљоводоника, инсектициди, пестициди, боје и површински активне материје [27].

Фотокаталитичке реакције се могу категорисати у два типа на основу физичког стања реактаната [26].

- Хомогена фотокатализа: Када су и полупроводник и реактант у истој фази, односно у гасној, чврстој или течној фази.
- Хетерогена фотокатализа: Када су и полупроводник и реактант у различитим фазама.

Сваки фотокаталитички систем мора садржати следеће битне елементе: извор светлости, реактанте, редукционе агенсе, фотореактор и фотокатализатор, при чему је материјал фотокатализатора најважнији елемент читавог фотокаталитичког процеса. Као резултат тога, истраживања су се више усредредила на процену ефикасности различитих полупроводничких материјала као фотокатализатора, а велики број истраживања је спроведен о титан(IV)-оксиду као обећавајућем материјалу за наведени процес [30].



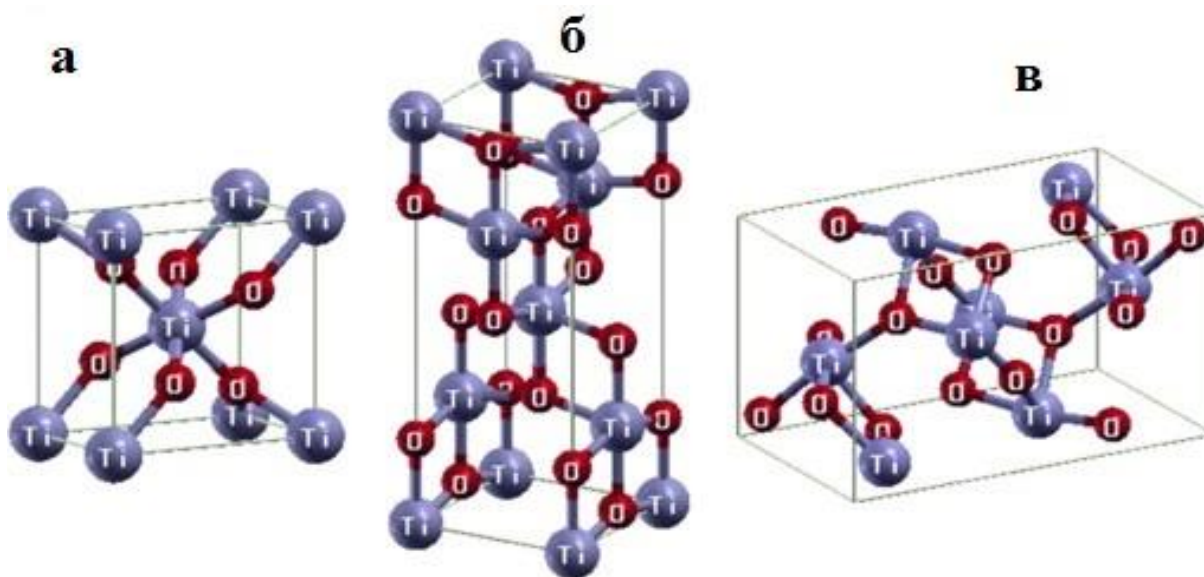
Слика 1. Општи механизам фотокаталитичке реакције. Прилагођено из референце [29].

2.1.2 Титан(IV)-оксид - својства, структура, примене

Титан је постао све популарнији последњих година због својих својстава попут високе отпорности на корозију и мале густине. Формирање пасивног оксидног слоја га чини посебно отпорним на корозију у оксидационим растворима, који се састоји од једињења титана и кисеоника са хемијском формулом TiO_2 [31]. Титан(IV)-оксид (TiO_2) је неорганска супстанца која се у великој мери користи као бели пигмент. У поређењу са многим другим неорганским пигментима, TiO_2 има предности високе стабилности, нетоксичности и ниске цене. Такође је нашао примену као фотокатализатор, затим у производњи и складиштењу енергије (соларне ћелије, производња водоника), у заштити животне средине, третману воде, у здравству и биомедицини (заштити од сунца и у третману канцера) [32].

Године 1972., Фуџишима (Fujishima) и Хонда (Honda) су открили феномен фотокаталитичке разградње воде на TiO_2 електроди под UV светлом. Огромни напори и бројна истраживања која су од тада спроведена, довела су до многих обећавајућих примена TiO_2 у разноврсним областима [33].

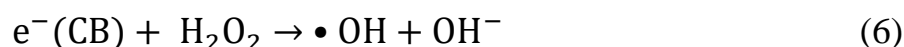
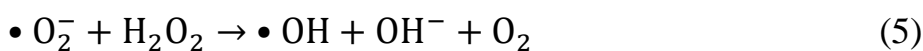
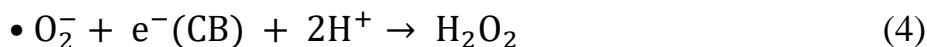
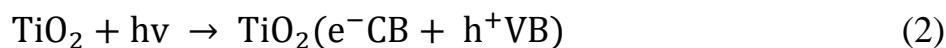
Две најчешћа облика TiO_2 су тетрагонални анатас и рутил, са различитим својствима и термодинамичком стабилношћу (слика 2) [34]. Анатас фаза TiO_2 је пожељна за употребу у фотокаталитичким процесима, као што је производња водоника у води и фотокаталитичка разградња органских молекула у води и ваздуху. С друге стране, TiO_2 у фази рутила је пожељан за употребу у оптоелектронским уређајима као што су UV фотодетектори и UV извори светлости. Анатас ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) има већу енергију забрањене зоне од рутила ($E_g = 3,02 \text{ eV}$), док је рутил термодинамички стабилнији од анатаса [35,36]. Овде треба напоменути и фазу брукит, орторомбоичан облик TiO_2 који није толико заступљен као фазе анатаса и рутила. Брукит фазу је теже произвести у лабораторијским условима у односу на анатас и рутил [37].



Слика 2. Кристална структура TiO_2 (а) рутил, (б) анатас и (в) брукит. Прилагођено из референце [38].

2.1.3 Титан(IV)-оксид - фотокатализатор

Последњих година, значајни напори су посвећени развоју нових фотоактивних материјала за пречишћавање воде у присуству соларног зрачења. Титан(IV)-оксид има распрострањену употребу као фотокатализатор за производњу реактивних врста кисеоника као што су високо реактивни хидроксилни радикали и ањони супероксидних радикала у фотокатализи [5,6,39]. Због ових својстава, користи се за редукујућу CO_2 , производњу H_2 и O_2 , као и за разградњу органских загађујућих материја у безбедне облике, идеално у коначне производе CO_2 , H_2O и неорганске јоне, у зависности од структуре матичног једињења [37]. Упркос свим набројаним предностима, TiO_2 има и недостатке као фотокатализатор, који се огледају у његовој енергији забрањене зоне (E_g) која износи 3,2 eV, дозвољавајући при томе само UV фотонима ($\lambda < 380 \text{ nm}$) да производе парове електрон-шупљина, ограничавајући ефикасност коришћења сунчеве светлости [10]. Такође, фотогенерисани e^- и h^+ имају тенденцију да се брзо рекомбинују, што смањује његову фотокаталитичку ефикасност [11]. Главне фотокаталитичке реакције TiO_2 могу се представити на следеће начине:

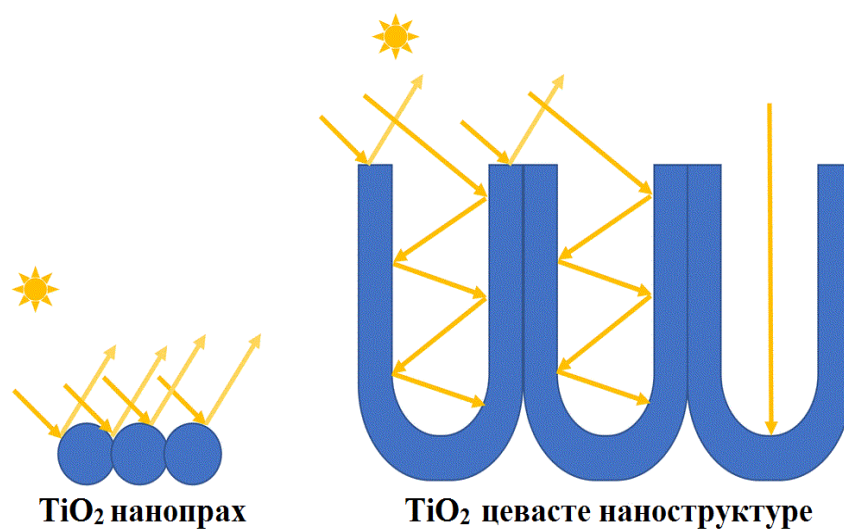


Први корак укључује светлост која изазива стварање пара електрон-шупљина (реакција 2). Електрон редукује кисеоник у $\bullet\text{O}_2^-$ на површини TiO_2 (реакција 3), а даљом редукујућом производи се H_2O_2 (реакција 4). Редукујућа H_2O_2 помоћу e^- може произвести $\bullet\text{OH}$ (реакција 6). Супероксид исто може да реагује са H_2O_2 да би произвео $\bullet\text{OH}$ (реакција 5). Шупљина настала у валентној зони реагује са OH^- или H_2O да би се формирао $\bullet\text{OH}$ (реакције 7 и 8). Рекомбинација $\bullet\text{OH}$ производи H_2O_2 (реакција 9). Стога се производња H_2O_2 може приписати или реакцији редукујуће (реакција 4) или реакцији оксидације (реакција 9) [40].

2.1.4 Наноструктуре TiO_2

Наноструктуре TiO_2 могу постојати у различитим облицима попут једнодимензионе (наножице, наноцеви и наношипке), дводимензионе (нанопојасеви, наноплоче и нанотраке), тродимензионе (мезо/нанопорозне и разгранате наноструктуре) и наноструктуре TiO_2 прилагођене кристалним фасетама. Свака од наведених наноструктура има своје предности и недостатке [31]. Овде набројане врсте TiO_2 наноструктура могу се синтетисати на различите начине, попут: сол и сол-гел методом, хидротермалном и солвотермалном методом, методом хемијске депозиције из фазе паре, итд. [33].

Због своје велике површине, високе физичке стабилности, добре способности адсорпције, брзине транспорта електрона и одличних фотоелектрохемијских својстава, структуре TiO_2 у облику наноцеви су веома интересантне за примене у фотокаталитичким процесима. Поређења ради, сферични нанопрашкови су веома ограничени у коришћењу зрачења у поређењу са цевастом структуром. Правилан размак између TiO_2 наноцевних структура побољшава својство хватања светлости и убрзава пренос наелектрисања на тај начин резултирајући већом фотокаталитичком ефикасношћу [41]. Додавање суспензије у систем би створило препреку јер захтева даље одвајање TiO_2 из пречишћене воде након разлагања. Затим, при високим концентрацијама, честице TiO_2 могу спречити пролазак UV зрачења, што узрокује распршивање светлости и смањује изложеност честица TiO_2 UV зрачењу. У таквом случају, повећање концентрације TiO_2 честица изнад одређеног нивоа неће побољшати ефикасност разградње, већ је шта више може смањити [42]. Такође, треба имати у виду да се честице фотокатализатора TiO_2 могу претворити у агломерате, што утиче на оптичка својства материјала, а самим тим и на њихову способност да апсорбују и расипају долазно UV зрачење, утичући на њихову фотокаталитичку активност, као што је приказано на слици 3 [43,44]. Једна од заступљенијих метода за синтезу TiO_2 наноцеви јесте анодна оксидација (електрохемијска анодизација). Предности коришћења TiO_2 наноцеви се огледају у различитим областима и вишеструкој примени попут: претварања соларне енергије у електричну, за фотонапонске апликације, конверзији угљен-диоксида у угљоводонике, биохемији и биомедицини, као и разградњи загађујућих материја [45].



Слика 3. Поређење TiO_2 нанопраха у односу на TiO_2 цевасте наноструктуре према дистрибуцији светлости. Прилагођено из референце [41].

2.1.5 Синтеза TiO_2 наноцеви - Анодна оксидација (Електрохемијска анодизација)

Метода електрохемијске анодизације је једноставна, исплатива и корисна метода у циљу развијања слоја оксида на металној површини. Ова метода није ограничена само на титан, већ се може применити на велики број прелазних метала и легура да би се формирале изузетно уређене оксидне наноструктуре. У методи електрохемијске анодизације, електрода коју треба оксидовати поставља се на аноду и повезује се са позитивним терминалом напона. Проводљива катода је углавном направљена од графита или платине, чија је површина једнака или већа од површине електроде која се оксидира. Применом довољног анодног напона, метална површина је изложена јонима кисеоника присутним у електролиту, што доводи до реакције оксидације. С друге стране, на површини катоде долази до редукције водоничних јона, што доводи до стварања мехурића водоника [46].

2.1.6 Параметри електрохемијске анодизације - Утицај електролита, рН вредности, напона, времена анодизације, температуре и концентрације флуорида

На формирање наноструктура оксидног слоја током електрохемијске анодизације титана, кључну улогу имају параметри попут састава електролита, напон анодизације, времена анодизације, температура, удео воде и рН вредност електролита.

Утицај електролита и рН вредности

Различити електролити могу произвести различите интензитета електричног поља и стопе хемијског растварања TiO_2 оксидног слоја, што резултира варијацијама у пречнику и дужини наноцеви. Органски и водени електролити се обично користе за синтезу низова TiO_2 наноцеви. Анодизација у киселим воденим растворима доводи до краћих наноцеви, док анодизација у органским електролитима на основи флуорида или без флуорида, производи дуже наноцеви са бољим самоорганизованим низовима. Вредност рН електролита утиче на понашање у самоорганизацији низова TiO_2 наноцеви. Разлика у рН вредности утиче на пречник пора и дебљину слоја TiO_2 , односно, нижа рН вредност доводи до бржег растварања оксида и већег пречника пора, док са друге стране, већа вредност рН доводи до споријег растварања оксида и дебљег раста низова TiO_2 наноцеви [47].

Утицај напона и времена анодизације

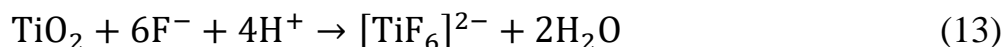
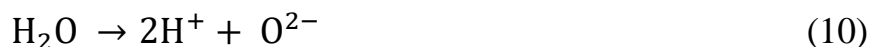
Напон анодизације утиче на морфологију наноструктура, док време анодизације утиче на дужину TiO_2 наноцеви. Примењени потенцијал одређује јачину електричног поља преко оксидног слоја и утиче на пречник и дужину наноцеви. Експерименти се изводе у потенциостатским условима, са примењеним потенцијалом у распону од 5-30 V у HF воденом раствору и 10-50 V у органским електролитима на основи F^- . При високим напонима изнад 50 V, наноцеви нису самоорганизоване као при мањим примењеним напонима. Када се растом и растварањем оксидних слојева постигне равнотежа, дужина TiO_2 наноцеви се не повећава чак и ако се време анодизације продужи. У HF воденом раствору, наноцеви расту до само неколико микрометара за 10-30 минута [47].

Утицај температуре и концентрације флуорида

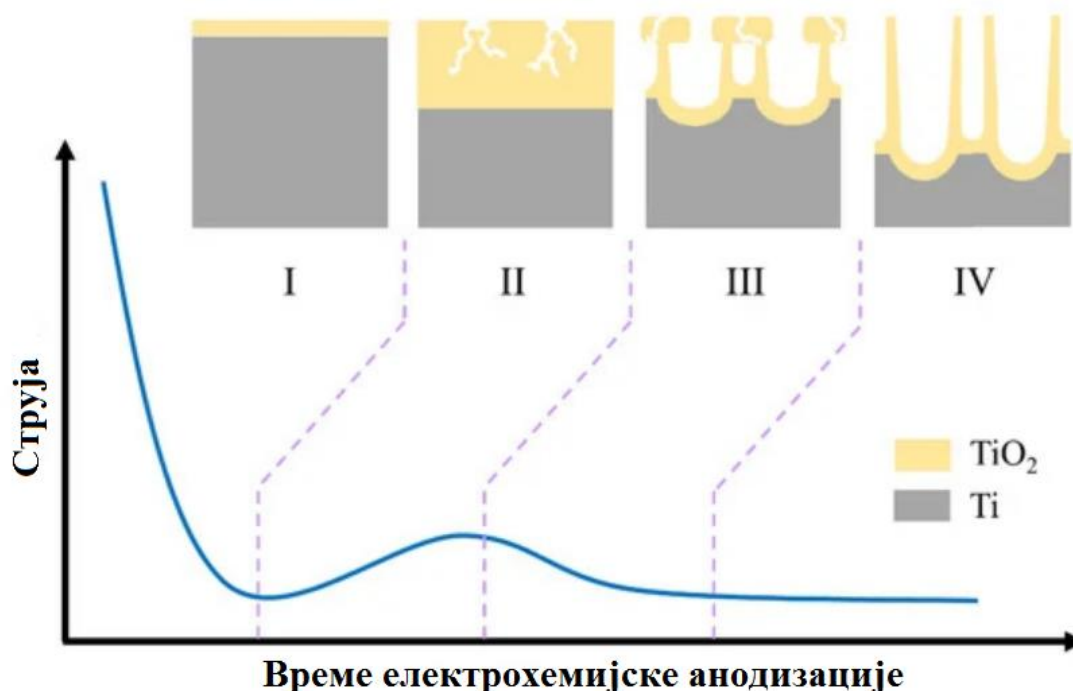
На раст TiO_2 наноцеви утичу фактори као што су температура, концентрација H_2O и F^- и вискозитет електролита. Ниске ($<5\text{ }^\circ\text{C}$) и високе температуре ($>30\text{ }^\circ\text{C}$) су лоше за раст TiO_2 наноцеви. Концентрација F^- јона одређује раст и брзину растварања TiO_2 оксидних слојева, што утиче на дужину и пречник TiO_2 наноцеви. Однос H_2O и F^- је такође важан за формирање TiO_2 наноцеви. Док већи проценат H_2O доводи до већег пречника и краће дужине, већа концентрација F^- смањује пречник и повећава дужину услед уграђивања F^- јона у TiO_2 структурну решетку [47].

2.1.7 Процес електрохемијске анодизације

Процес припреме TiO_2 наноцеви током анодизације коришћењем система органских електролита који садрже флуор, може се описати следећим реакцијама [48]:



Општи механизам формирања TiO_2 наноцеви се може објаснити као функција струје и времена током електрохемијске анодизације (слика 4).



Слика 4. Механизам раста TiO_2 наноцеви са променом струје током процеса анодизације. Прилагођено из референце [49].

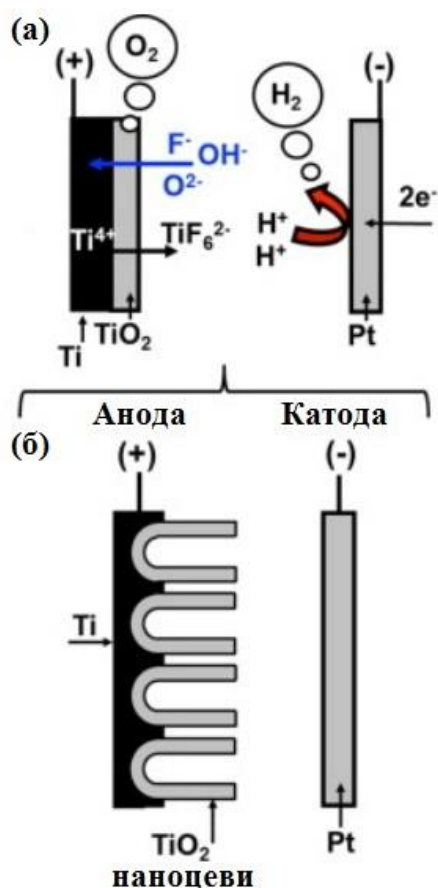
Фаза I - Вода у близини аноде се јонизује да би се произвео O^{2-} (реакција (10)). Титан на аноди се раствара у Ti^{4+} јоне (реакција (11)) који се под дејством електричног поља комбинују са јонима који садрже кисеоник у електролиту и стварају TiO_2 (реакција (12)). На површини титана формира се TiO_2 слој ометајући транспорт јона, при чему струја на аноди драстично опада [48,49].

Фаза II - Јачина електричног поља слоја TiO_2 филма се брзо повећава са формирањем TiO_2 слоја на површини титана. F^- реагује са TiO_2 и формира растворљив $[\text{TiF}_6]^{2-}$ у електролиту (реакција (13)). Повећање запремине током формирања оксидног слоја ствара унутрашње напрезање, што доводи до неравномерног хемијског нагризања и формирања малих удубљења и накнадних рупа на површини оксидног слоја који је допиран F^- . На овај начин долази до стањивања слоја, повећава се брзина оксидације, што олакшава транспорт јона кроз материјал, проузрокујући повећање струје на аноди [48–50].

Фаза III - Како нанопорозна структура расте и самоорганизује се у правилан слој, струја на аноди се постепено смањује све док процеси раста и растварања не достигну стабилну брзину [50].

Фаза IV - Раст нанопорозне структуре наставиће да расте по дужини и пречнику све док стопа раста буде већа од брзине растварања, односно зауставиће се када се брзина растварања изједначи са брзином раста. За различите системе електролита и процесе анодизације, фаза равнотеже је такође различита. Због тога се формирају наноцеви различитих дужина [48,51].

Општа шема реакционог механизма анодизације TiO_2 приказана је на слици 5.



Слика 5. Општа шема процеса који се дешавају током анодизације Ti у електролитима који садрже флуор (а) и формирања TiO_2 наноцеви (б). Прилагођено из референце [52].

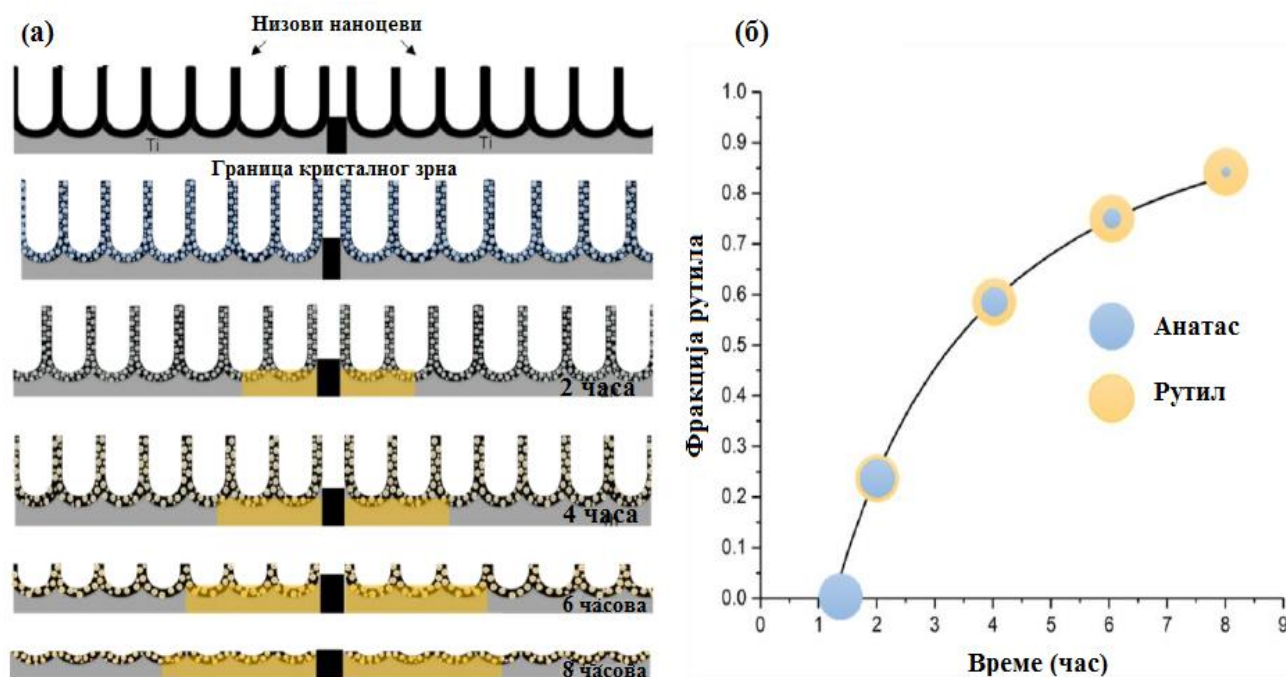
Методом електрохемијске анодизације омогућено је формирање полупроводника на Ti носачу без потребе за додатним процесима имобилизације [53]. Поред најчешће коришћених Ti фолија и плочица за припрему TiO_2 наноцеви/нанопорозних структура, последњих година све је чешћа употреба Ti мрежица за исту сврху у напредним оксидационим процесима. Пре свега, наноцеви/нанопорозне структуре се могу формирати у свим правцима на жици од Ti . Због своје порозне природе, загађујуће материје могу лако да дифундују кроз материјале у свом припремљеном стању, повећавајући ефикасност разградње. У поређењу са Ti плочицом, TiO_2 наноцеви/нанопорозне структуре на Ti мрежици могу повећати апсорпцију рефлектоване и/или преломљене светлости и интеракцију са молекулама загађујућих материја, самим тим допринети много бољом стопом искоришћења светлости од Ti плочице и фолије у стварним применама [54–57]. Због ових својстава, Ti мрежица се може користити као нови материјал за синтезу наноцеви/нанопорозних структура у процесу фотокаталитичке разградње.

2.1.8 Процес жарења и фазна трансформација TiO_2 наноцеви

Након синтезе TiO_2 електрохемијском анодизацијом, добијена структура је аморфна и потребан је одговарајући процес термичке обраде да би се она трансформисала у анатас или

анатас-рутил фазу. Овакав процес трансформације зависи од температуре, времена и атмосфере у пећи за жарење [58]. Током процеса, TiO_2 пролази кроз следећи пут фазне трансформације: аморфна, брукит, анатас, рутил [45].

Очигледан пример трансформације приказали су у својој студији С. Бланко (S. Blanco) и сарадници. Низови TiO_2 наноцеви су добијени анодизацијом Ti фолије. Анодизовани узорци су претходно загрејани на $450\text{ }^\circ\text{C}$ током 4 сата да би се трансформисала аморфна структура TiO_2 наноцеви у анатас структуру. Затим су узорци загревани између 600 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ током различитог времена, како би се извела трансформација у рутил [59].



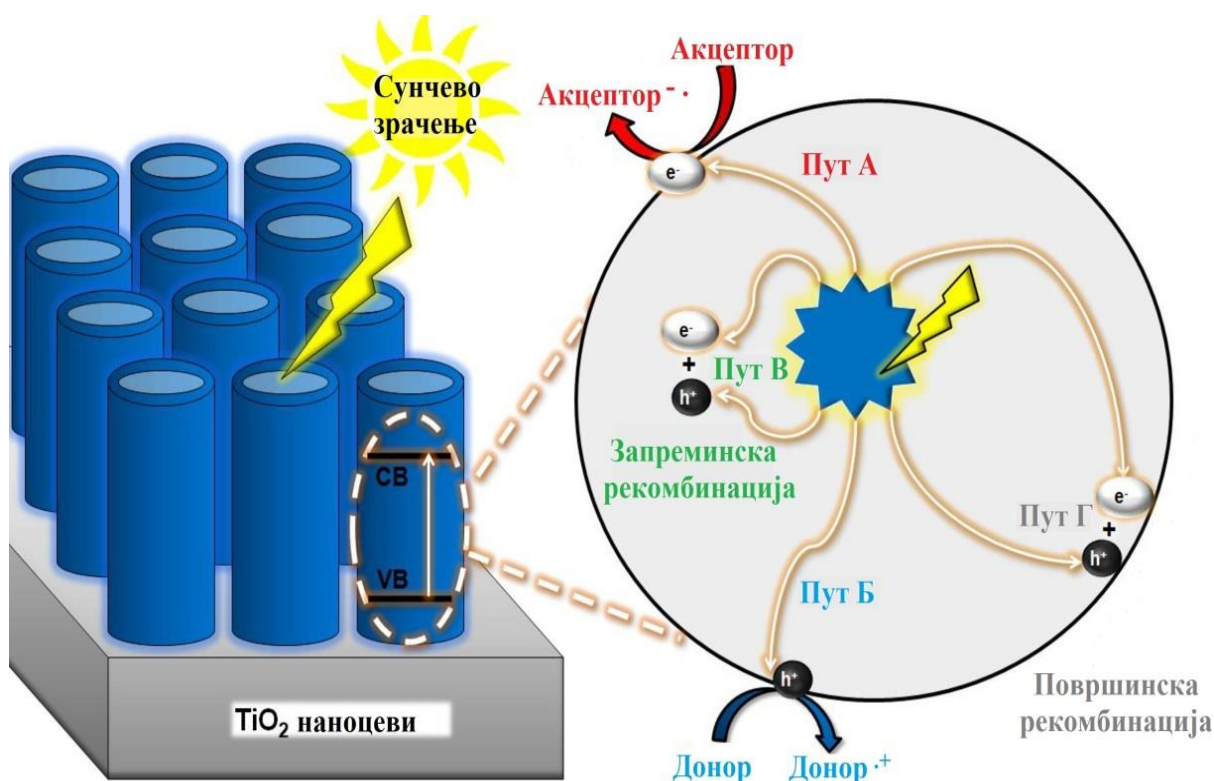
Слика 6. Трансформација аморфног-анатаса-рутила. (а) Профил трансформације низа TiO_2 наноцеви и (б) понашање трансформације кроз време. Прилагођено из референце [58].

Током термичког третмана, кристална структура низова TiO_2 наноцеви се мења са температуром, као и морфологија анодног наноцевастог слоја. До $450\text{ }^\circ\text{C}$, морфолошке промене се не примећују, већ се јавља аморфно-анатасна трансформација. На $650\text{ }^\circ\text{C}$ јављају се фазе анатаса и рутила. Ова трансформација је изазвала дегенеративне морфолошке промене на границама кристалног зрна. На вишим температурама, TiO_2 пролази кроз скоро потпуну трансформацију у рутил фазу при чему долази до урушавања наноцеви (слика 6а) [59].

2.1.9 Механизам фотокаталитичког процеса на површини TiO_2 наноцеви

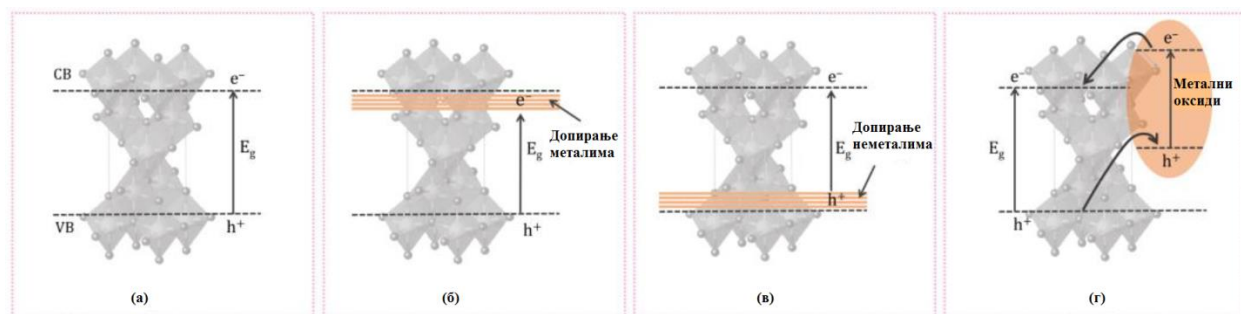
Механизам и путеви фотокаталитичког процеса на површини TiO_2 наноцеви може се детаљније објаснити на следећи начин. Материјал фотокатализатора пролази кроз стање побуде и ствара парове електрон-шупљина када светлосно зрачење са енергијом једнаком или већом од енергије забрањене зоне фотокатализатора удари на његову површину. У овим паровима,

електрони се крећу у проводну зону и остављају шупљине у валентној зони. Коначни производи се формирају низом редукционих и оксидационих (редокс) реакција која укључују ова фотогенерисана наелектрисања. Као што је илустровано на слици 7, ове редокс реакције или оксидују донорске врсте (нпр. H_2O) шупљинама које се преносе на површину фотокатализатора (пут Б) или редукују акцепторску врсту (нпр. CO_2) ако фотокатализатор донира електроне. Међутим, када нису у стању да стигну до било које врсте акцептора преко површине фотокатализатора због енергије забрањене зоне, електрони започињу обрнути процес тренутне рекомбинације са шупљинама на фотокатализатору, ослобађајући непродуктивни облик топлотне енергије. У зависности од тога где се одвијају, ови обрнути процеси могу довести до једног од два типа рекомбинације. Запреминска рекомбинација, која се дешава када се одвојени носиоци наелектрисања рекомбинују у маси фотокатализатора (пут В), или површинска рекомбинација, која се јавља на површини фотокатализатора (пут Г) [30].



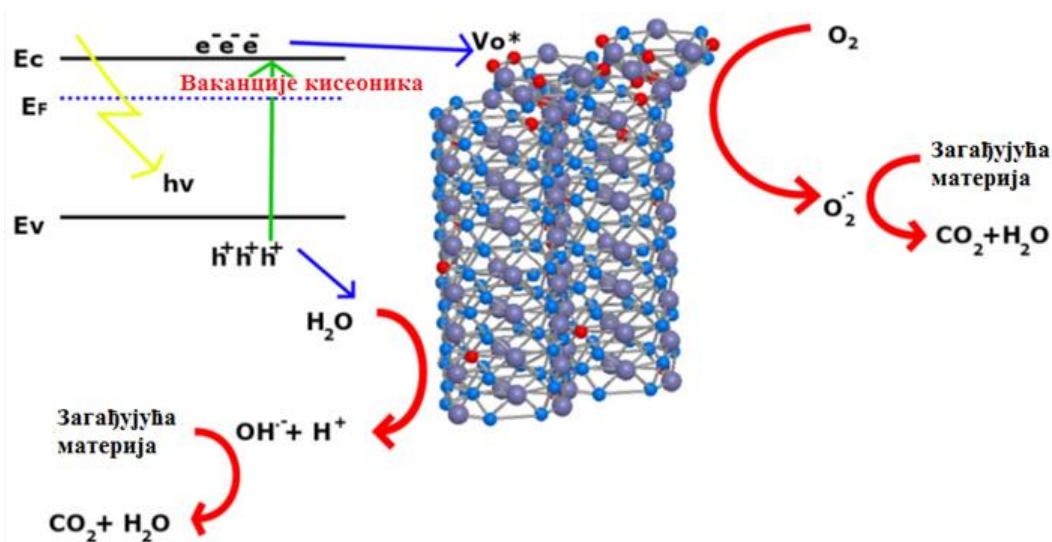
Слика 7. Шематски приказ механизма и путева фотокаталитичког процеса на површини TiO_2 нанотубе. Прилагођено из референце [30].

Пренос електрона и шупљина унутар фотокатализатора је физички процес који се одвија у микросекундама, а може се побољшати модификацијом физичкохемијских својстава TiO_2 , односно убрзањем процеса на површини, као и скраћивањем дужине преноса носиоца наелектрисања [37]. Прегледом доступне литературе, може се закључити да се фотокаталитичка активност TiO_2 у видљивом делу спектра може постићи његовим спајањем са металима, неметалима и оксидима метала, неорганским и органским материјалима, у циљу побољшања фотокаталитичке разградње загађујућих материја (слика 8).



Слика 8. Шематски приказ стварања фотоиндукованих e^- и h^+ у (а) чистом TiO_2 , (б) TiO_2 допираним металом, (в) TiO_2 допираним неметалама и (г) спајањем TiO_2 са оксидима метала. Прилагођено из референце [37].

Један од приступа који се може применити за побољшање фотокаталитичких својстава TiO_2 је увођење дефеката на атомској скали као што су ваканције кисеоника и Ti^{3+} редукцијом Ti^{4+} , на тај начин модификујући брзину рекомбинације парова електрон-шупљина током фотокатализе [12,60]. Ваканције кисеоника (Vo) утичу на брзину рекомбинације парова електрон-шупљина у фотокатализи, међајући пренос наелектрисања и површинску адсорпцију. Дефекти Ti^{3+} и ваканције утичу на реактивност и стварају ROS, активирајући молекуле загађујућих материја [13,61]. Ti^{3+} може смањити енергију забрањене зоне променом положаја проводне зоне TiO_2 , на тај начин побољшавајући апсорпцију светлости (слика 9) [62].

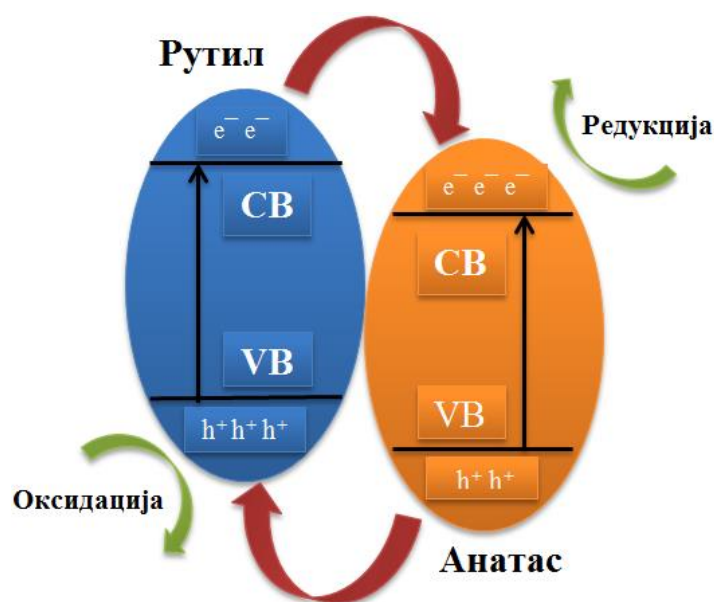


Слика 9. Шематски приказ механизма фотокаталитичког процеса у присуству ваканција кисеоника- Ti^{3+} . Прилагођено из референце [9].

Развијене су различите стратегије, укључујући хидрогенацију, термичку редукцију, електрохемијску редукцију и редукцију течне фазе за увођење ваканција у TiO_2 решетку. Међутим, одређене стратегије могу захтевати високе температуре, изузетно захтевне услове током синтезе или токсичне хемикалије, што може представљати озбиљне препреке у синтезама [63,64].

Термичка обрада у вакууму или одсуство оксидирајућих врста доводи до губитка O_2 и формирања Ti^{3+} . У уобичајеним термичким условима, само око 1% атома у решетки може да се редукује до Ti^{3+} . Присуство Ti^{3+} у TiO_2 може се омогућити применом различитих метода као што су UV зрачење, третман ласером, третман плазмом, жарење у присуству инертног гаса, итд. [65,66].

Треба напоменути да композити анатаса и рутила показују већу фотокаталитичку ефикасност него чиста анатас фаза TiO_2 . Предност вишефазног фотокатализатора је та што може да подстакне раздвајање парова електрон-шупљина чиме се продужава њихов животни век, при чему се повећава фотокаталитичка активност материјала [67,68]. Методе синтезе које се често користе за припрему композита су сол-гел, хидротермална и сонохемијска метода. Као што је већ напоменуто, фаза анатас-рутил у TiO_2 може се контролисати процесом жарења [69]. TiO_2 са малим садржајем рутила показује већу фотокаталитичку активност, али се она смањује са већим садржајем рутила. Овај феномен се може објаснити појавом, у којој је површина TiO_2 анатаса у потпуности покривена наночестицама рутила, што смањује количину изложеног хетероспоја анатас-рутил фазе на површини TiO_2 [70]. Експерименти електронске парамагнетне резонанце који се фокусирају на мешане узорке рутила-анатаса показали су да се електрони крећу из рутила у анатас, док се шупљине крећу у супротном смеру као што је приказано на слици 10 [71].



Слика 10. Предложени механизам поравнања валентне и проводне зоне за хетероспој анатас-рутил. Прилагођено из референце [70].

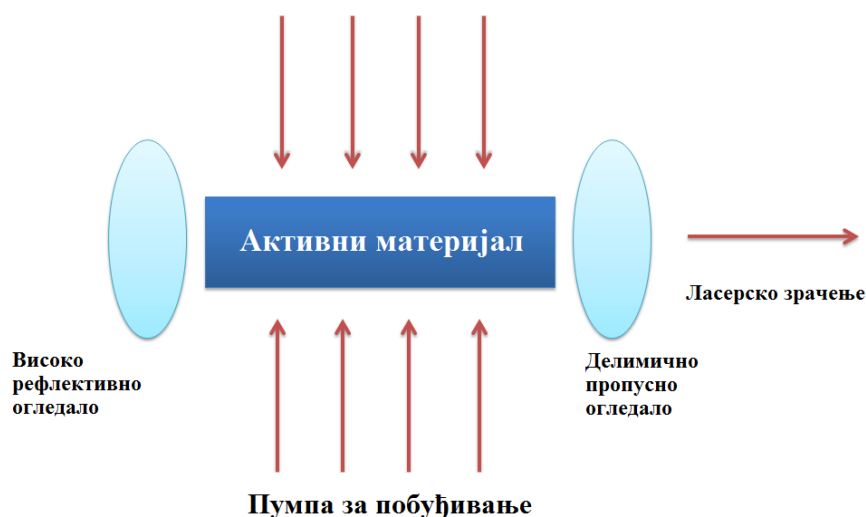
2.2 Ласерски системи

2.2.1 Историјат, својства, принцип рада и подела

Ласери су извори електромагнетног зрачења у којима се остварује инверзна насељеност енергетских нивоа и на тај начин стичу услови за појаву стимулисане емисије. Концепт стимулисане емисије постулирао је Алберт Анјштајн (Albert Einstein) још 1917. године, док је Рудолф Ладенбург (Rudolf Ladenburg) 1928. експериментално потврдио феномен стимулисане емисије. Међутим, развој ласерских технологија почиње тек половином 20. века. Први уређај базиран на концепту појачања стимулисане емисије био је масер (енгл. Microwave Amplification of Stimulated Emission of Radiation - MASER) конструисан 1954. године од стране Чарлс Хард Таунса (енгл. Charles Hard Townes) и сарадника. Овај уређај емитовао је светлост у микроталасној области. Након тога, покренута су истраживања са циљем да се принципи масера примене у оптичком делу спектра што је на крају довело до развоја првог функционалног ласера (енгл. Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation - LASER). Овај ласер је 1960. године конструисао физичар Теодор Мајман (енгл. Theodore H. Maiman), користећи синтетички кристал рубина у облику цилиндра обложеног сребром на крајевима [72,73].

Ласере, као изворе светлости, одликују неколико јединствених карактеристика које их чине супериорним у односу на друге светлосне изворе. Ласерско зрачење је монохроматично (ласерски снап има тачно одређену таласну дужину), просторно усмерено (ниска дивергенција, ласерски снап се веома мало шири приликом простирања) интензивно (има огромну снагу по јединици површине на коју пада снап) и кохерентно (сви фотони ласерског зрака су у фази и простиру се у истом смеру) [74].

Принцип рада ласера (слика 11) се заснива на стимулисаној емисији електромагнетног зрачења при чему је на атом у побуђеном стању неопходно деловати додатном енергијом. Ласерски системи се састоје од три основна дела, активног медијума у коме се остварује процес стимулисане емисије, механизма за побуђивање или пумпе и оптичког резонатора који представља празнину ограничену са два огледала (високо рефлективним и делимично пропусним) за одржавање осциловања [74,75].



Слика 11. Шематски приказ принципа рада ласера [76].

Ласерски системи се деле на импулсне (зрак се емитује у форми кратких импулса) и континуалне (зрак се емитује без прекидања). Импулсни ласери се према дужини трајања импулса деле на наносекундне, пикосекундне и фемтосекундне. Према врсти материјала од кога је направљен активни медијум ласера, ласерски системи се деле на чврстотелне, гасне, полупроводничке, течне, хемијске, ласере на бојама и ласере на слободним електронима. На основу механизма за побуђивање, ласери се деле на оптичке, електричне, хемијске и нуклеарно пумпане ласере. Осим тога, ласерски системи се могу класификовати и на основу таласних дужина које емитују. Тренутно постоје више десетина различитих врста ласера који генеришу зрачење на таласним дужинама у распону од рендгенских зрака до далеке инфрацрвене области [77–79].

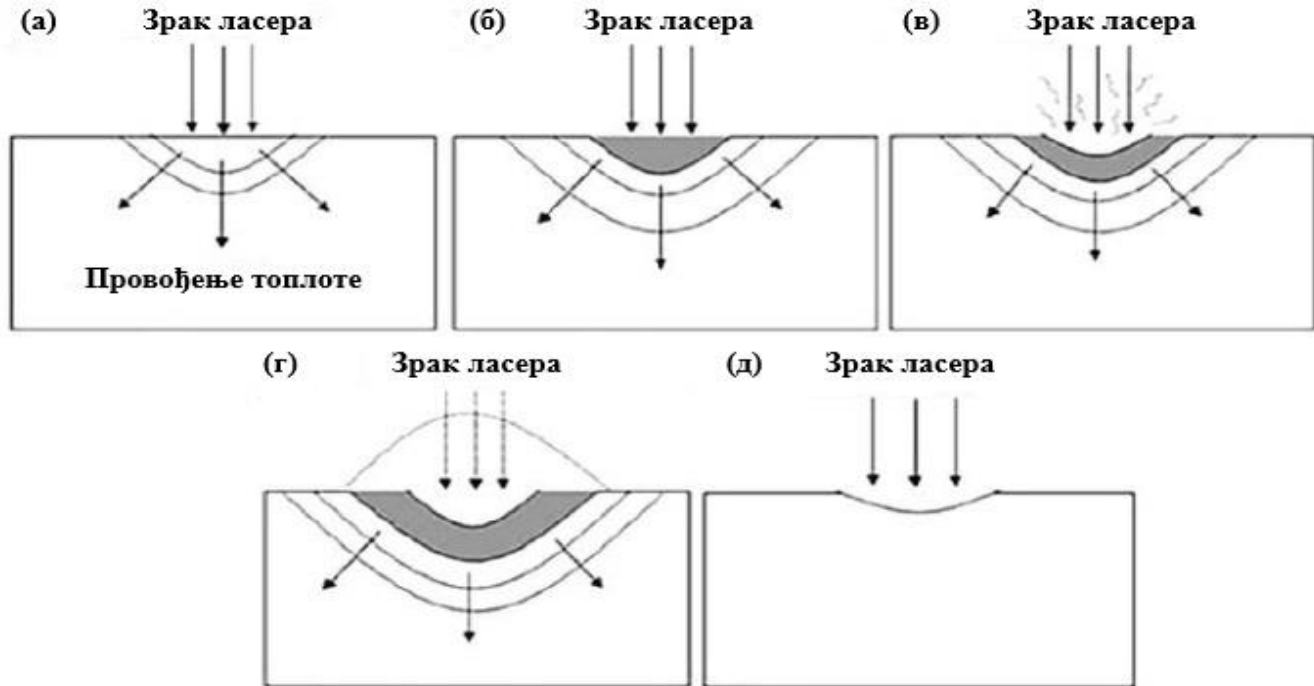
2.2.2 Ласерска модификација материјала - интеракција ласерског зрачења са чврстом површином

Ласерска модификација материјала је широк појам који обухвата примене ласерског зрачења за сечење, бушење, перфорирање, гравирање, маркирање, заваривање, лемљење и термичку обраду материјала, наносење превлака, чишћење површина итд. [80]. Једна од најважнијих примена ласерске обраде површина је површинска модификација или површинско микроструктурирање. Ова техника која се користи за побољшање својстава површине материјала променом њихове микроструктуре, издваја се међу физичким методама модификације површина чврстих материјала због економске исплативости и флексибилности да не мора да се користи у вакууму, док због могућности високог степена контроле и веома прецизног ослобађања велике количине енергије у одређене регионе озраченог материјала у циљу добијања жељеног одговора, надмашује механичку, хемијску или електричну површинску обраду [81,82].

Различити одговори на површини озраченог материјала могу се произвести контролисањем параметара ласерског зрачења, као што су флуенс и густина снаге ласерског зрачења, услови фокусирања, таласна дужина, трајање импулса и избор окружења у коме се одвија процес модификације (атмосфера ваздуха, различити гасови, течности...). Такође, интеракција ласерског зрачења са чврстом површином зависи од структурних, оптичких и термодинамичких својстава мете али и од стања саме површине, јер постојање храпавости површине, присуство оксида, нечистоћа и дефеката може повећати или смањити количину енергије коју апсорбује озрачени материјал [76].

Предности кратких и ултракратких импулсних ласера, који имају временске периоде од неколико до десетина наносекунди (ns), пикосекунди (ps) или фемтосекундни (fs), чине их веома привлачним за модификацију површинске структуре. Импулсни ласер, у поређењу са континуалним ласером, поседује лаку регулацију ширине импулса као и велику густину снаге ласера, утичући на овај начин директно на квалитет површине након ласерског третмана [83]. Ултракратки ласерски импулси омогућавају прецизну ласерску модификацију при интеракцији са материјалима, што се може приписати последици умањеног топлотног ефекта у односу на континуалне ласерске импулсе. Дејство пикосекундних и фемтосекундних ласерских импулса високог интензитета такође може изазвати електростатичку аблацију, која је повезана са дејством интензивног ласерског зрачења на циљну мету. Овај механизам омогућава електронима да напусте површину раздвајањем наелектрисања услед створеног електричног поља, доводећи до дезинтеграције мете [76].

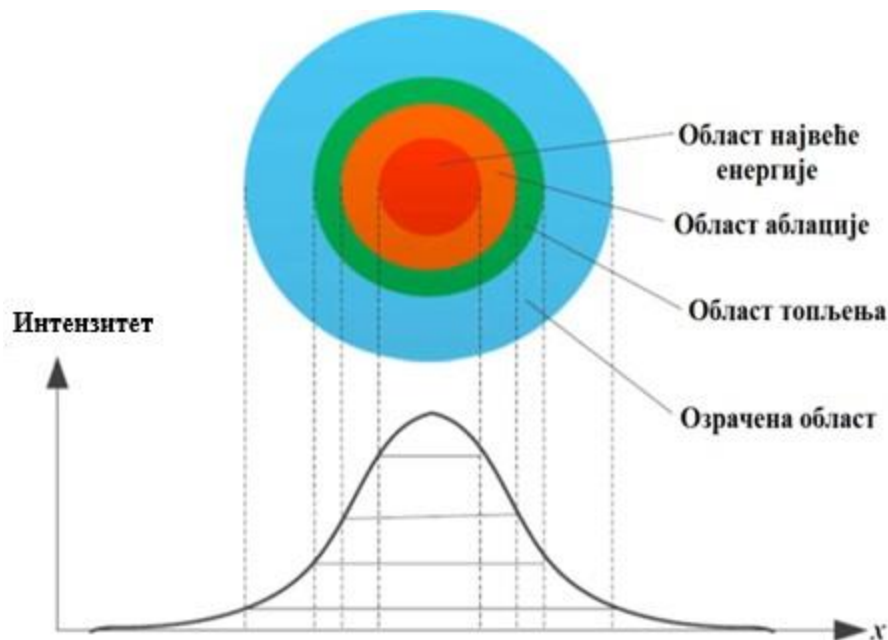
Бројни феномени, као што су рефлексија, рефракција, апсорпција, расејање и трансмисија, се дешавају када електромагнетно зрачење удари у површину материјала, при чему је апсорпција зрачења једна од најпожељнијих и најзначајнијих појава у овом процесу. Обраде материјала ласерским техникама засноване су на бројним ефектима које производи апсорпција зрачења у материјалима, укључујући загревање, топљење, испаравање и производњу плазме као што је приказано на слици 12а-д [84].



Слика 12. Интеракције ласерског зрака и материјала: (а) загревање, (б) топљење површине, (в) испаравање површине, (г) формирање плазме и (д) аблација. Прилагођено из референце [85].

На површини, температура расте са повећањем времена зрачења, достиже максимум који одговара времену импулса, а затим брзо опада. На одређеним дубинама испод површине, температура расте са повећањем зрачења, при чему се максимална температура не достиже тачно у време трајања импулса, већ у дужем времену његовог дејства. Време до достизања максималне температуре се повећава са продубљивањем испод површине материјала (слика 12а). При довољно високим густинама снаге ласера (10^5 W/cm^2), температура површине може се приближити тачки топљења или кључања (слика 12б). Даља повећања густине снаге ласера или трајања импулса доводе до тога да се материјал уклања са површине испаравањем, након што се температура површине приближи тачки кључања. По достизању довољно високог интензитета ласера ($10^5\text{--}10^8 \text{ W/cm}^2$), почиње површинско испаравање (слика 12в). Површинско испаравање се јавља у значајном обиму када је материјал изложен довољно високом интензитету ласера. Интеракције између упадног ласерског снопа и паре која се производи када се процес испаравања започне су кључне у дефинисању укупног одговора материјала на ласерско зрачење. Јонизација паре је међу најзначајнијим интеракцијама, која се назива плазмом (слика 12г). Апсорбована ласерска енергија се трансформише у топлотну енергију у материјалу током фототермалног процеса. Уклањање материјала фототермалним или фотохемијским реакцијама се назива аблацијом (слика 12д) [84].

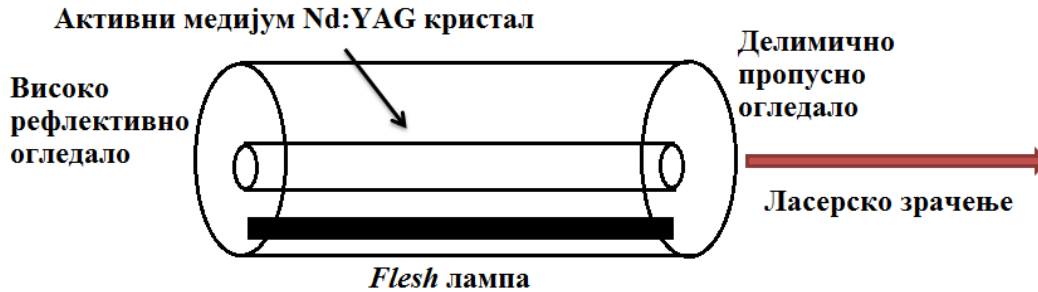
На основу механизма ласерске аблације површинских морфологија, подручје дејства ласера може се јасно поделити на озрачено подручје, подручје топљења и подручје аблације, као што је приказано на слици 13 [86].



Слика 13. Шематски приказ режима топљења и режима аблације. Прилагођено из референце [86].

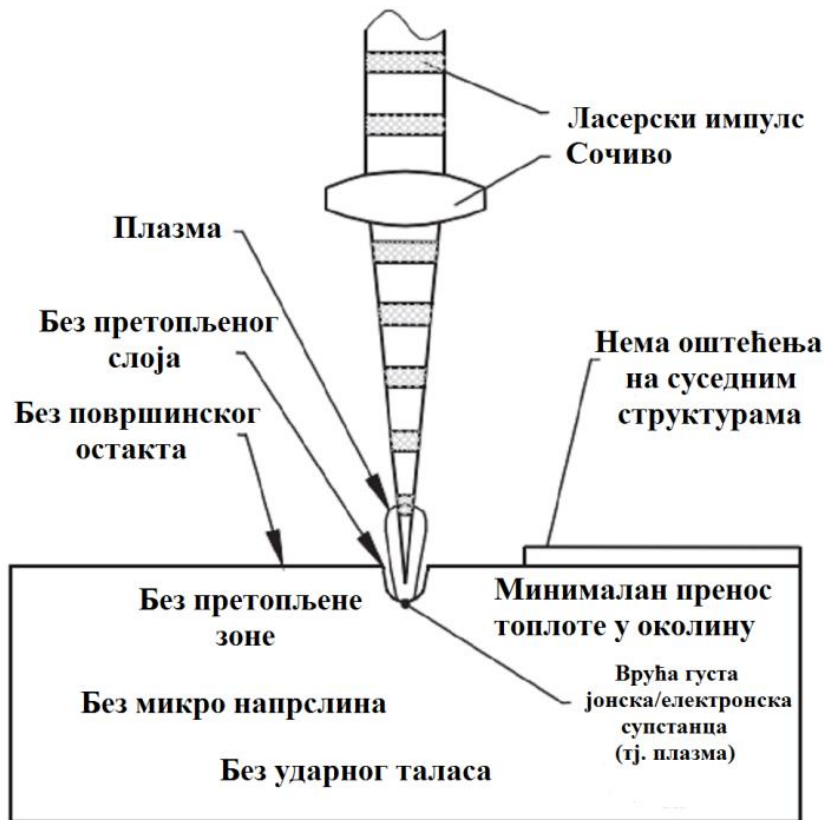
2.2.3 Пикосекундни импулсни ласер (Nd:YAG)

Пикосекундни ласер је врста ултрабрзог или ултракратког ласера који емитује оптичке импулсе чије је трајање у опсегу од 1 ps (10^{-12} s) до 10^3 ps. Nd:YAG (Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet; Nd: $Y_3Al_5O_{12}$) ласер је тип чврстотелног ласера који користи матрицу од пасивног кристала итријум-алуминијум-граната (YAG) допирану активним јонима Nd^{3+} у облику Nd_2O_3 . Чврстотелни кристал је у облику шипке исечене из вештачки синтетисаног кристала која се смешта у ласерски резонатор (шематски приказан на слици 14), док се као извор побуђивања користе тзв. *flesh* лампе (криптонске или ксенонске). Nd:YAG ласери могу емитовати зрачење у импулсном и континуалном режиму. Основна радна таласна дужина овог ласера је 1064 nm уз могућност генерисања зрачења таласних дужина 532, 355 и 266 nm. Током рада ласера ствара се топлота при чему долази до загревања кристала, што захтева хлађење водом, које није потребно уколико је континуална излазна снага мања од 50 W [74]. Због своје компактности, доступности, стабилности у раду и могућности генерисања зрачења различитих таласних дужина, Nd:YAG ласери представљају најзаступљеније чврстотелне ласере који имају велики број примена и користе се у медицини и стоматологији, индустрији, а такође су најчешће коришћени извори ексцитације у спектроскопији ласерске плазме [87].



Слика 14. Шематски приказ Nd:YAG пикосекундног импулсног ласера. Прилагођено из референце [86].

На слици 15 шематски је приказана интеракција пикосекундног ласера са чврстом метом. Током интеракције пикосекундног импулсног ласера са метом, не постоји зона погођена топлотом услед кратког времена импулса која не доводи до даљег преноса топлоте у околину третиране мете. Такође, ова техника не доводи до прерађених слојева, односно растопљених остатака избачених процесом аблације, као ни микронапрлина око третираног подручја мете [88].



Слика 15. Шематски приказ интеракције пикосекундног ласера са чврстом метом. Прилагођено из референце [89].

2.3 Примена ултракратких ласерских импулса у побољшању фотокаталитичких својстава TiO_2

Ултракратки ласерски импулси (пикосекундни или фемтосекундни) могу се користити за третирање и побољшање површинских својстава метала [19,90,91]. Примена прецизне количине ласерске енергије на циљану локацију може довести до жељене физичке модификације или хемијске реакције, која се може пажљиво контролисати ласерским параметрима [16,90,92]. Када је изложена ласерском зрачењу, површина титана се брзо загрева, формирајући високотемпературну плазму која изазива тренутне хемијске реакције. Ове реакције доводе до промена у саставу обрађене површине, формирајући ваканције кисеоника- Ti^{3+} , деформисањем и раскидањем хемијских веза TiO_2 [18]. Такође, применом ове технике може се постићи селективна и локализована трансформација титана у TiO_2 анатас, рутил или мешавину фаза анатас-рутил. Овако постигнута мешавина фаза у одређеним односима исто може допринети у побољшању фотокаталитичких својстава TiO_2 [93]. Фаза анатаса TiO_2 трансформише се у фазу рутила под високом дозом ласерског зрачења због стабилности рутила на високим температурама и притисцима изазваним импулсним ласерским зрачењем [19]. Значајно повећање фотокаталитичке активности директно је резултат синергијских ефеката између две фазе присутне у смеси [71,94]. Штавише, пренос наелектрисања са анатаса на рутил на њиховим спојевима недвосмислено појачава њихову ефикасност. Због поравнања траке, потенцијални градијент се ствара на хетероспојници анатас-рутил супротним нагомилавањем e^- и h^+ , што може спречити њихову рекомбинацију [95]. Може се закључити да је коришћењем импулсне ласерске технологије и контролом ласерских параметара могуће креирати TiO_2 слој на Ti подлози са мешавином фаза током процеса трансформације из анатас у рутил фазу [92].

Ј. Ваврзињак (J. Wawrzyniak) и сарадници су показали утицај ласерског третмана под различитим угловима на TiO_2 наноцеви, мењајући њихову морфологију и промовишући стварање повољних локализованих стања унутар забрањене зоне материјала [96]. У другој студији је пријављено да мешане фазе нанопорозних TiO_2 филмова произведених импулсним ласерским зрачењем у ваздуху на атмосферском притиску имају садржај анатаса од преко 70%. Међутим, резултујућа фаза слоја TiO_2 може да варира у зависности од интензитета и дозе зрачења [90]. А. Медвидс (A. Medvids) и сарадници су закључили да слој TiO_2 на Ti расте са повећањем дозе ласера, али се фотокаталитичка реакција разградње константно смањује. Ово понашање се може објаснити мешањем фаза у слоју TiO_2 . При већим дозама ласера, TiO_2 слој се делимично трансформише у рутилну фазу, а дефицит атома кисеоника се јавља дубље у Ti подлози због ниске дифузија атома кисеоника у Ti [19]. У другој недавној студији је предложена једноставна и контролисана метода за производњу хијерархијских TiO_2 структура спајањем фемтосекундне ласерске обраде и електрохемијске анодизације. Показало се да хијерархијске структуре поседују значајан ефекат апсорпције светлости, док су ваканције кисеоника истовремено уведене ласерским третманом са анодизацијом, што се може приписати посредованој фазној трансформацији титана дејством фемтосекундног ласера. Овако синтетисане TiO_2 структуре достигле су енергију забрањене зоне од 1,95 eV и изузетну апсорпцију светлости, што је резултат синергетског ефекта хијерархијских структура и ваканција кисеоника [17].

2.4 Методе карактеризације синтетисаних TiO_2 фотокатализатора

Карактеризација, односно разумевање својстава синтетисаних и модификованих материјала, као што су структурна и оптичка својства, обично се може обавити коришћењем

техника као што је микроскопија, односно употреба микроскопа за анализу материјала на микроскопској и атомској скали као и спектроскопија, која анализира материјал мерењем његове интеракције са светлосћу. Технике које се могу навести као пример су: скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља (FESEM), Раман спектроскопија, рендгенска дифракција праха (XRD) и рендгенска фотоелектронска спектроскопија X - зрацима (XPS), односно ултраљубичасто - видљива спектроскопија са дифузном рефлексијом (UV-Vis DRS) и фотолуминесцентна спектроскопија за испитивање оптичких својстава.

2.4.1 Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља (FESEM)

Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља (FESEM) је напредна технологија која се користи за снимање слике микроструктуре материјала. Снимање се обично изводи у високом вакууму јер молекули гаса имају тенденцију да ометају електронски сноп и емитоване секундарне и повратно расејане електроне који се користе за снимање [97]. Извор емисије поља генерише електроне, који се убрзавају ка високом градијенту електричног поља. Примарни електрони су фокусирани у високој вакуумској колони где електронска сочива изазивају скретање електрона који се усмеравају на сваки објекат. На овај начин сваки објекат емитује секундарне електроне. Површинске карактеристике сваког објекта имају изражен утицај на брзину и угао секундарних електрона. Ове електроне хвата детектор, који генерише електронски сигнал. Овај сигнал се трансформише у видео скенирану слику [98].

2.4.2 Рендгенска дифракција праха (XRD)

Рендгенска дифракција праха (XRD) је недеструктивна техника која се користи за карактеризацију својстава материјала као што су кристална структура, величина кристалита и деформација. XRD ради на принципу Брегове (енгл. Sir William Lawrence Bragg) једначине, која се може описати у смислу рефлексије колимираног упада рендгенског снопа на кристалну раван узорка који треба окарактерисати. X-зрак настаје помоћу катодне цеви, који се затим филтрира и производи монохроматски електронски сноп који се усмерава на циљани узорак. Сноп рендгенских зрака пролази кроз узорак и распршује се или прелама од стране атома. Интерференција која настаје услед међусобног расипања рендгенских зрака обрађује се применом Бреговог закона и одговарајућег позиционираног детектора којим се одређују карактеристике кристалне структуре материјала [99], односно, дифрактовани зрак се снима на рендгенском дифрактометру опремљеном $\text{Cu K}\alpha$ зрачењем при радном напону од 40 kV и струји од 35 mA [100].

2.4.3 Раман спектроскопија

Раман спектроскопија је спектроскопска метода која се може користити за испитивање хемијског састава материјала откривањем вибрационих, ротационих и других стања у молекуларном систему. Овом техником се могу анализирати бројни материјали, укључујући биолошка ткива, гасове, паре, аеросоле, течности и чврсте материје [101]. Свака молекуларна структура има своје специфичне спектралне карактеристике, које се још називају карактеристике отиска прста Раман спектроскопије, што је од велике користи за анализу

молекуларне структуре. Раман спектроскопија је неструктивна, може анализирати водене растворе без или са минималним сметњама и захтева само малу количину узорка за анализу [102]. Раманова спектроскопија укључује озрачивање узорка монохроматским ласерским снопом, који ступа у интеракцију са молекулима узорка, што резултира расејаном светлошћу са различитом фреквенцијом од упадне светлости. Ово нееластично расејање се користи за конструисање Рамановог спектра, који настаје услед нееластичног судара између упадног монохроматског зрачења и молекула узорка [103].

2.4.4 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија X - зрацима (XPS)

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија X - зрацима (XPS) је моћна техника за напредну површинску анализу материјала. Енергија везивања електрона може се одредити из таласне дужине избаченог фотоелектрона у датој енергији упадних рендгенских зрака мерењем кинетичке енергије фотоелектрона. Елементарни састав материјала и оксидациона стања сваког елемента могу се наћи анализом добијеног графикона, односно анализом интензитета фотоелектрона у односу на енергију везивања. Поред тога, промена енергије везивања за исти атом са истим оксидационим стањем може указивати на различита локална координациона окружења. Због своје велике осетљивости, XPS се често користи за процену допираних материјала јер може квантитативно проценити компоненте и у траговима. Традиционални XPS је осетљив на детекцију елемената на површини са дубином од 2-10 nm [104]. Узорци изложени зрачењу (обично рендгенском зрачењу) померају електроне језгро-љуска, што узрокује да електрон више валентности падне на нижу електронску љуску како би попунило поменуто празно место. Енергија се емитује као нуспродукт овог процеса. Наведени емитовани интензитет електрона је интересантан по томе што је независан од интензитета долазног светла или трајања. Уместо тога, зависи од енергије упадног фотона (тј. рендгенских зрака у овом инструменту). Након емисије, електрони се сакупљају и анализира се њихова кинетичка енергија [105].

2.4.5 Ултраљубичасто - видљива спектроскопија са дифузном рефлексијом (UV-Vis DRS)

Ултраљубичаста видљива спектроскопија са дифузном рефлексијом је спектроскопска техника у којој се мери дифузна рефлексија зрачења узорка у ултраљубичастом и видљивом опсегу (190–800 nm). Ова техника се може користити за карактеризацију узорка у чврстом стању, код грануларних, прашкастих узорка или танких филмова високе површинске храпавости, где рефлексија није спекуларна. Сноп светлости који пада на прашкасту кристалну површину делимично се рефлектује на површини сваког зрна, делимично апсорбује унутар површинских зрна, а затим емитује до унутрашњег интерфејса зрна, где се поново подвргава низу рефлексије, преламања и апсорпције. Након вишеструких итерација овог процеса, зрачење се коначно одбија од површине праха у свим правцима, што је феномен познат као дифузна рефлексија [106].

2.4.6 Фотолуминесцентна спектроскопија

Због своје велике осетљивости и неструктивне природе, фотолуминесцентна спектроскопија се користи за проучавање структуре и карактеристика активних места на површини оксида метала. Поред тога, ова техника се показала корисном у разумевању површинских процеса полупроводника у области фотокатализе. Добијени спектар фотолуминесценције је ефикасан начин за проучавање електронске структуре, оптичких и фотохемијских својстава полупроводничких материјала. Рекомбинација фотоиндукованих носача наелектрисања производи сигнале фотолуминесценције у полупроводничким материјалима. Опште је прихваћено правило да брзина рекомбинације фотоиндукованих парова електрон-шупљина опада са смањењем интензитета фотолуминесценције, што указује на повећану фотокаталитичку активност испитиваног материјала [107]. Као резултат апсорпције упадне светлости са енергијом већом од енергије забрањене зоне полупроводника, полупроводници емитују светлост познату као фотолуминесценција. У оквиру овог процеса, фотони се ослобађају док се побуђени електрони, који настају оптичком побудом, враћају у основно стање [108].

2.5 Хроматографске метода за праћење ефикасности фотокаталитичке разградње

Хроматографија је метода раздвајања компоненти смеше између стационарне и мобилне фазе путем неколико метода, укључујући адсорпцију, раздвајање, итд. Хроматографски систем се састоји од стационарне фазе која може бити чврста или течна и мобилну фазу која непрекидно тече око стационарне фазе. Мобилна фаза може бити гасовита или течна. Мешавина анализата се уводи као раствор у стационарну фазу при чему мобилна фаза провлачи компоненте кроз њу. Сваки анализат се дели између фаза на другачији начин, у зависности од њихових афинитета према стационарној фази што има за последицу да сваки анализат има другачију брзину миграције. Ово узрокује да се анализати задржавају у различитим временским периодима на стационарној фази и самим тим елуирају различитим брзинама из колоне. Свака компонента смеше је повезана са одређеним временом задржавања [109]. Постоји много типова хроматографије укључујући танкослојну хроматографију, течну хроматографију и гасну хроматографију и све се заснивају на истим хемијским принципима [110].

2.5.1 Гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC-MS)

Гасна хроматографија са масеном спектрометријом се користи за идентификацију моларне масе, елементарног састава и молекуларне структуре једињења присутних у узорку. Састоји се од два различита аналитичка инструмента: гасног хроматографа и масеног спектрометра. Гасна хроматографија се користи за раздвајање и детекцију хемијских компоненти узорака и њихових квантификација, док масена спектрометрија мери однос масе и наелектрисања (m/z) наелектрисаних честица [111].

Принцип рада GC-MS технике може се објаснити на следећи начин. Узорак са смешом анализата се преводи у гасовиту фазу и уводи у струју носећег гаса, обично азота, хелијума или водоника. Затим, гас носач, такође познат као мобилна фаза, узима узорак пролазећи кроз одговарајућу хроматографску (капиларну) колону, где долази до раздвајања једињења у гасној

смеси, који се преносе у масени детектор а затим јонизују у јонизујућој комори, односно где се бомбардују струјом електрона што доводи до њихових фрагментација у јоне. Масени детектор затим раздваја фрагменте према њиховој маси. Добијени хроматограм комбинује податке о времену задржавања на колони и фрагментима јона [112–114].

2.5.2 Течна хроматографија ултра високих перформанси са фотодиодним низом (UPLC-PDA)

Најважнија метода за идентификацију, мерење и одвајање компоненти у смеси је течна хроматографија [115]. Течна хроматографија ултра високих перформанси (UPLC) има важну улогу у хроматографији због значајно побољшане брзине, резолуције и осетљивости. UPLC обично користи медијум за раздвајање са величином честица мањом од 2 μm , при чему раде под веома високим притиском да би био прилагођен употреби малих честица [116]. UPLC техника може да раздвоји компоненте у смеси као течна хроматографија користећи идентичне основе раздвајања [115].

Као алтернатива масеној спектроскопији, детектори апсорпције (укључујући PDA) су економски исплативији и једноставнији за употребу. Након што се детектују сви пикови, може се одредити максимална таласна дужина апсорпције за сваки пик. PDA детектор може прикупити спектре сваког пика и израчунати максимум апсорбанције. Такође, може пратити узорак на више од једне таласне дужине. Ово је посебно корисно када су максимуми таласне дужине анализата различити [117].

2.5.3 Ултраљубичаста-видљива спектроскопија (UV-Vis)

Ултраљубичаста видљива спектроскопија је техника која се најчешће примењује за квантитативно мерење раствора, посебно за одређивање концентрација познатих растворених материја. Неке од кључних предности UV-Vis спектроскопије су њена релативна лакоћа употребе и припрема узорака за анализу. Физички принципи који су у основи ове методе су једноставни. Светлост познате таласне дужине и интензитета се усмерава на узорак и њен коначни интензитет, након проласка, мери се детектором. Упоредивањем упадног зрачења и пропуштеног зрачења, количина светлости коју апсорбује узорак на тој одређеној таласној дужини, 200–400 nm, (ултраљубичаста област) и 400–800 nm (видљива област), може се израчунати помоћу Ламбер-Беровог (Lambert-Beer) закона [118,119].

2.6 Пестициди

Пестициди се могу дефинисати као супстанце или смеше супстанци које се разликују по својим физичкохемијским својствима од једне до друге, а користе се за сузбијање или контролу организама који проузрокују штету у пољопривреди, аквакултури, преради и складиштењу хране [120,121]. Пестициди се према начину деловања могу груписати у фунгициде (делују против гљивица), родентициде (делују против глодара), инсектициде (делују против инсеката), средства за заштиту дрвета (делују против штеточина које нападају дрво), молускоциде (делују против мекушаца), хербициде (делују против корова и нежељених биљака) и бактерициде (делују против бактерија) [122].

2.6.1 Токсичност пестицида

До изложености пестицидима може доћи оралним, инхалацијским и дермалним путем, у зависности од врсте пестицида који се користи. Озбиљност и врсту штетног дејства пестицида на здравље одређује неколико фактора укључујући специфичну хемијску категорију, трајање и дозу излагања као и начин излагања. Познато је да пестициди имају штетне ефекте на нециљане организме, као што су људи и популације дивљих животиња. Иако су људи физички много већи од циљаних врста за пестициде, на њих и даље могу утицати ова једињења чак и у малим количинама. Пестициди могу изазвати акутна тровања у великим дозама, али чак и мале дозе и мешавине пестицида могу бити токсичне за људе [123]. Светска здравствена организација (енгл. World Health Organization - WHO) је пестициде класификовала у четири категорије, у зависности од њиховог ризика по здравље и токсичности (табела 3).

Табела 3. Класификација токсичности пестицида [120].

Група	Токсичност	За пацове (mg/kg телесне тежине)	
		Орално	Дермално
Ia	Изузетно опасан	< 5	< 50
Ib	Веома опасан	5–50	50–200
II	Умерено опасан	50–2000	200–2000
III	Мало опасан	> 2000	> 2000
IV	Мало је вероватно да ће представљати акутну опасност	≥ 5000	

На основу испитивања на пацовима и другим животињама, при чему су пестициди дозирани орално и дермално, установљена је смртоносна доза (енгл. Lethal dose) LD₅₀ која изазива смрт код 50% животиња које су изложене пестицидима. На основу ових испитивања одређиван је ниво токсичности, а бележи се у mg/kg телесне тежине. Опадање вредности LD₅₀, је сразмерна са повећањем токсичности по људе и животиње [120,124].

2.6.2 Пестициди у води

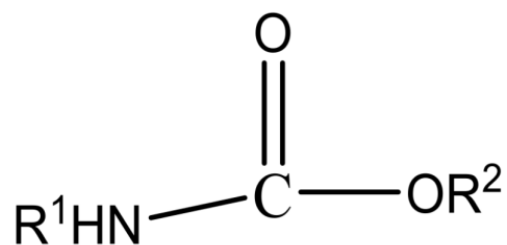
Пестициди у води представљају озбиљну претњу за биолошки свет, укључујући људе, при чему могу доћи из различитих извора као што су директна примена, отицање са пољопривредног земљишта и испуштање отпадних вода. Отпадне воде из малих постројења могу се пречишћавати у комуналним постројењима за пречишћавање отпадних вода, која можда немају капацитет да уклоне све пестициде. Пестициди такође могу ући у атмосферу током процеса примене и контаминирати водена токове сувим или влажним таложењем као што је илустровано на слици 16 [125].



Слика 16. Извор и транспорт пестицида у природи. Прилагођено из референце [126].

2.6.3 Карбаматни пестициди

Карбамати су група инсектицида који су структурно и механички слични ортофосфатним пестицидима [122]. Основна структура карбамата састоји се или од карбаминске киселине, моноамида угљен-диоксида, или од дитиокарбаминске киселине, моноамида угљен-дисулфида. Соли и естри карбаминске и дитиокарбаминске киселине се широко користе као инсектициди, хербициди и фунгициди [127]. Карбаматни пестициди су релативно поларни, растворљиви у води и хемијски реактивни. Неки од важних карбамата су алдикарб, карбарил, карбофуран, фербам и каптан [128]. Општа хемијска структура приказана је на слици 17.



Слика 17. Општа хемијска структура карбамата [122].

Карбаматни пестициди се могу поделити у три главне категорије: хербициде, који имају ароматични део (R^1), инсектициде, који садрже метил групу (R^1) и фунгициде, који садрже бензимидазолни део (R^1). Алифатични или ароматични остатак представља R^2 [122].

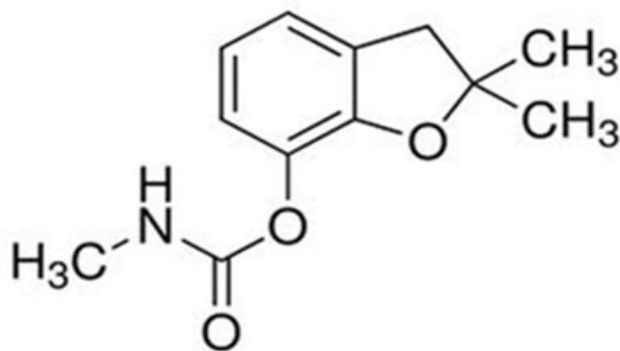
2.6.4 Карбофуран

Карбофуран, 2,3-дихидро-2,2-диметил-7-бензофуранилметилкарбамат ($C_{12}H_{15}NO_3$) је *N*-метил карбаматни пестицид који се широко користио као инсектицид и нематодцид (делује на нематоду) на разним пољопривредним културама. Веома је токсичан за људе када се прогута или удише и може представљати значајан ризик за оне у директном контакту, као што су они који раде у производњи или на пољима усева. Препознат је као прилично постојан у земљишту и воденим екосистемима у неутралним или киселим условима и изузетно је токсичан за сисаре, птице, рибе и дивље животиње [129]. Има велику покретљивост у земљишту (брзо се диспергује) и растворљив је у води [130,131]. У табели 4 су наведене неке од физичкохемијских својстава карбофурана. Структура карбофурана приказана је на слици 18.

Табела 4. Физичкохемијска својства карбофурана [132].

Молекулска маса	221,25 g/mol
Боја/Форма	Безбојни кристал
Мирис	Без мириса
Тачка топљења	153-154 °C (чиста супстанца)
Растворљивост у води	351 mg/l на 25 °C
Густина	1,18 g cm ⁻³ на 25 °C
Напон паре	0,072 mPa на 25 °C
Стабилност	Стабилан у неутралним или киселим условима, нестабилан у алкалним условима.
Декомпозиција	Почиње на 150 °C. Када се загреје до распадања, емитује токсичне паре /оксиде азота/
Корозивност	Некорозиван

Карбофуран, као и други карбаматни инсектициди, је моћан инсектицид који директно инхибира холинестеразу, чинећи га токсичним након излагања без метаболичких промена [21].



Слика 18. Хемијска структура карбофурана [132].

Његова употреба преовлађује у Азији, Аустралији и Јужној Америци, док су Канада, Кенија, Бразил, Сједињене Америчке Државе и Европска унија увеле забрану или ограничења у употреби карбофурана [133], с друге стране у Африци је пријављено доста случајева његове злоупотребе [134]. У Србији је карбофуран забрањен за употребу 2014. године. Међутим, како се и даље спорадично јавља због недозвољене и несавесне употребе у већ забрањеним земљама, може се закључити да ће за потпуни престанак његове употребе и штетних појава бити потребан додатни период. У Србији је последњих година забележено неколико случајева недозвољене употребе овог пестицида, са смртоносним исходом код разних врста животиња, од којих се неке налазе на листи законом заштићених. До ових инцидената је дошло услед коришћења пестицида под називом фурадан у којем је главна компонента карбофуран, како директном применом тако и кроз ланац исхране [131,135–138].

Због свих наведених чињеница важно је обратити пажњу на развој метода за што ефикасније уклањање карбофурана из животне средине. Карбофуран, као и други пестициди, може доспети у водену средину из неколико извора, укључујући директну примену, отицање са пољопривредног земљишта, испуштање отпадних вода и атмосферско таложење током процеса примене, што може накнадно да контаминира токове кроз суво или влажно таложење [125]. Карбофуран је веома токсичан пестицид када се удише или прогута и умерено токсичан када се апсорбује дермално, утичући на функције нервног система [21]. Механизам његовог деловања је углавном кроз реверзибилну инхибицију ензима ацетилхолинестеразе, праћена ендокриним поремећајем [139]. Светска здравствена организација је карбофуран класификовала као изузетно опасан за људе (WHO 1b) због акутно оралних ниских вредности LD₅₀, које могу бити и до 5 mg/kg за пацова [133].

2.7 Методе процене токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

Токсикологија је грана науке која бави проучавањем штетних или нежељених ефеката који настају као резултат интеракције између страних супстанци (ксенобиотици) и живих организама. Агенција за заштиту животне средине (енгл. Environmental Protection Agency - EPA) дефинише нежељени ефекат као сваку биохемијску, физиолошку, анатомску, патолошку и/или промену понашања која резултира функционалним оштећењем које може утицати на перформансе целог организма [140].

Матична једињења пестицида су често штетна и опасна по животну средину и здравље, при чему процес разградње обично смањује њихову токсичност. Међутим, у одређеним условима, разградња може довести до формирања продуката који су токсичнији од почетних једињења. Овај феномен се може објаснити различитим механизмима. Прво, неки продукти разградње могу задржати штетне активне састојке или имати сличан начин деловања као и оригинална једињења, што може довести до сличних или чак озбиљнијих токсичних ефеката. Друго, промене у моларној маси и хидрофобним својствима производа могу повећати њихову биоконцентрацију у организму у поређењу са матичним једињењима, што олакшава њихово акумулацију у ткивима и дистрибуцију опаснијих супстанци кроз ланац исхране. Такође, овакве промене могу омогућити продуктима да лакше ступе у интеракцију са специфичним биолошким рецепторима, чиме се појачава њихов токсични ефекат. Треће, разградња може довести до појаве нових једињења са различитим механизмима токсичног деловања, која могу бити неочекивано опасна или изазивати непредвиђене ефекте на животну средину и људско здравље. Због свих ових разлога, веома је важно спровести темељно испитивање токсичности пестицида

и њихових производа током читавог процеса разградње, како би се осигурала безбедност и ефикасност метода пречишћавања [23].

Претходне студије су показале разградњу карбофурана кроз напредне процесе оксидације, као што је комбинација O_3/UV [141], UV/H_2O_2 [142], UV/H_2O_2 са Фентоновим реагентом (фото-Фентон систем) [143], као и фотокаталитичка оксидација [144,145]. Карбофуран се може ефикасно разградити фотокаталитичким процесом који користи TiO_2 нанопрах као фотокатализатор. Преглед неких од досадашњих истраживања фотокаталитичке разградње као и најоптималнијих услова у присуству TiO_2 дата је у табели 5.

Табела 5. Фотокаталитичка ефикасност TiO_2 фотокатализатора у различитим системима за разградњу карбофурана.

Број	Фотокатализатор	Концентрација фотокатализатора	Извор зрачења	Концентрација карбофурана	Разградња/Време	Реф.
1.	TiO_2	1,43 g/L	Сунчево зрачење	55 mg/L	100% / 420 min	[146]
2.	GAC- TiO_2 + H_2O_2	5 mg/L	UV	50 mg/L	100% / 68 min	[147]
3.	FeNT + PMS	0,5 g/L	Vis LED	0,015 mM	100% / 7 min	[148]
4.	GAC- TiO_2	5 mg/L 5 mg/L	UV	50 mg/L 100 mg/L	100% / 90 min 100% / 120 min	[149]
5.	TiO_2	/	Сунчево зрачење	4 mg/L	85,1% / 360 min	[150]

2.7.1 Цитотоксичност

Појам цитотоксичност (cyto - ћелија) подразумева оштећење структуре или функције ћелије које доводе до смрти ћелије, услед излагања хемијским, биолошким или физичким агенсима. Процене цитотоксичности се врше *in vitro* коришћењем ћелијских култура, тако да испитивана супстанца долази у директан контакт са ћелијама. Иако се цитотоксичност односи на токсичност за појединачне ћелије, деловање цитотоксичних супстанци може угрозити функционисање целих органа и ткива. Цитотоксичност хемијских агенаса се најчешће дефинише концентрацијом једињења која може да убије 50% ћелија у третману, а процењује се различитим методама. Избор теста се најчешће заснива на цени, техничким могућностима и типу циљне ћелије [140,151].

2.7.2 Фитотоксичност

Фитотоксичност се дефинише као одлагање у клијању семена, инхибиција раста биљака, или било који нежељени ефекат на биљке који је узрокован специфичним супстанцама (фитотоксинима) или неповољним условима узгоја. Тест раста је користан алат за процену присуства опасних једињења у материјалу, која би потенцијално могла нанети штету биљкама.

Међутим, пошто различите врсте усева могу различито реаговати на исту супстанцу, резултати оваквих тестова не морају увек бити закључни, али пружају важне информације о прикладности материјала као супстрата за одређени усев.

У неким случајевима, материјал је потребно разблажити и припремити као подлогу за узгој пре спровођења теста културе. Одабир врсте усева за тестирање не прати универзално правило. Уобичајено се користе две или три врсте култура како би се добили разноврснији резултати. На пример, зелена салата (*Lactuca sativa*) и јечам (*Hordeum vulgare*) су чест избор за тестове фитотоксичности.

Приликом спровођења теста, неопходно је обезбедити да биљкама буде доступна довољна количина хранљивих материја и воде, као и да се узорак држи у одговарајућим условима, укључујући оптималну температуру, интензитет светлости и влагу. Клијање и раст биљака се прате и бележе након одређеног временског периода, како би се проценила фитотоксичност и утврдили потенцијални ризици за одређене врсте усева [152].

3. Екпериментални део

Ова студија се бавила једноставном и контролисаном методом за синтезу TiO_2 са фазним спојем, ваканцијама кисеоника и Ti^{3+} комбиновањем пикосекундног импулсног ласерског зрачења и електрохемијске анодизације у циљу побољшања фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида у разградњи карбаматног пестицида карбофурана. Ефикасност фотокаталитичког процеса је праћена тестовима цитотоксичности и фитотоксичности. Мрежице од Ti су претходно третиране пикосекундним импулсним ласерским зрачењем, коришћењем Nd:YAG ласера (1064 nm) на две излазне енергије од 15 J/cm^2 и 30 J/cm^2 . Нетретирани и ласерски третирану узорци су затим подвргнути електрохемијској анодизацији да би се формирали низови TiO_2 наноцеви. Ова студија је истраживала могућност формирања низова TiO_2 наноцеви на претходно ласерски третираном носачу од Ti а затим одређивала њихова физикохемијска и фотокаталитичка својства. Узорци су окарактерисани техникама FESEM, XRD, Раман, XPS, UV-Vis DRS и фотолуминесценције. UV-Vis спектроскопија је коришћена у циљу праћења фотокаталитичке разградње у присуству нетретираних и ласерски третираних узорака, а производи разградње су одређени коришћењем GC-MS технике. Након овога, приступило се истраживању утицаја промене параметара на фотокаталитичку разградњу пестицида карбофурана коришћењем ласерски третираног (30 J/cm^2) TiO_2 фотокатализатора под симулираним зрачењем сунчеве светлости и проценом токсичности током фотокаталитичке разградње. Испитани су различити параметри, укључујући ефекат мешања, интензитет зрачења симулиране сунчеве светлости, почетне концентрације карбофурана и варијације активне површине TiO_2 фотокатализатора третираног ласером, да би се одредио њихов утицај на ефикасност разградње. Кинетика разградње праћена је течном хроматографијом ултра-перформанси са PDA детектором (UPLC-PDA) и UV-Vis спектроскопијом, док је минерализација праћена TOC анализама. За практичну употребу проучавана је применљивост синтетисаног TiO_2 фотокатализатора у разградњи карбофурана у чесменској и речној води, као и његова поновна употреба. У истраживању примарног механизма који је одговоран за разградњу карбофурана, праћено је његово уклањање у присуству изопропил-алкохола, мравље киселине и гаса азота као хватача за $\bullet\text{OH}$, h^+ и $\bullet\text{O}_2^-$, редом. Цитотоксичност производа фотокаталитичке разградње карбофурана била је испитана ХТТ есеј методом (ХТТ Cell Proliferation Assay Kit), док је фитотоксичност производа фотокаталитичке разградње карбофурана испитана индексом клијавости (GI) семена две врсте биљних култура, односно семеном јечма и пшенице.

3.1 Материјали и хемикалије

- Карбофуран 99,65%, $C_{12}H_{15}NO_3$, (Dr. Ehrenstorfer, LGC Standards Ltd., Augsburg, Germany),
- Мрежица од титана, Ti, (Goodfellow, Wrexham, UK),
- Етилен-гликол 99,5%, $C_2H_6O_2$, (Centrohem, Stara Pazova, Serbia),
- Азотна киселина 65%, HNO_3 , (Zorka Pharma, Šabac, Serbia),
- Сирћетна киселина 99,5%, CH_3COOH (Zorka Pharma, Šabac, Serbia),
- Флуороводонична киселина 50 %, HF, (Alkaloid Skopje, Skopje, North Macedonia),
- Сумпорна киселина 98%, H_2SO_4 , (AnalaR Normapur VWR Chemicals, Oslo, Norway),
- Амонијум-флуорид 95%, NH_4F , (Merck Rahway, NJ, USA),
- Изопропил-алкохол 99,5%, C_3H_8O , (Centrohem, Stara Pazova, Serbia),
- Мравља киселина 99%, CH_2O_2 , (Carlo Erba, Emmendingen, Germany),
- Азот - гас 5.0, N_2 , (Messer Technogas, Bad Soden, Germany),
- Ацетонитрил, C_2H_3N , (J.T. Baker, Randor, PA, USA).
- Натријумова со 3' - [1-(фениламинокарбонил)-3,4-тетразолијум]-бис (4-метокси-6-нитро)-бензен-сумпорне киселине ($C_{22}H_{16}N_7NaO_{13}S_2$) (ХТТ), (Serva, Heidelberg, Germany),
- Феназинметосулфат ($C_{14}H_{14}N_2O_4S$) (PMS), (Serva, Heidelberg, Germany),
- Фосфатни пуфер - таблете (0,01М фосфатни пуфер, 0,0027М калијум-хлорид, 0,137М натријум-хлорид, pH = 7,4), (Serva, Heidelberg, Germany).

3.2 Методе синтезе TiO_2 фотокатализатора

3.2.1 Метода оксидације пикосекундним импулсним ласерским зрачењем

Мрежице од Ti су подвргнуте чишћењу сонификацијом у ацетону, етанолу и дестилованој води, наведеним редом, у временском интервалу од по 10 минута у ултразвучном воденом купатилу. Након тога, извршено је електрохемијско и хемијско полирање узорака [39]. Електрохемијско полирање је изведено у смеси сирћетне киселине (99,5%), сумпорне киселине (98%) и флуороводоничне киселине (50%) (60:15:25) при примењеној струји од 0,7 A/cm². Завршно хемијско полирање је спроведено у смеси флуороводоничне (50%) и азотне киселине (65%) (1:3), након чега је уследило испирање водом [150].

Синтеза TiO_2 је изведена озрачивањем титанске мрежице импулсним ласером у ваздуху при атмосферском притиску и на собној температури. Слика 19 представља експерименталну поставку за озрачивање титанске мрежице, са означеним деловима апаратуре. Озрачивање је изведено пикосекундним импулсним Nd:YAG ласером (Ekspla SL 212/SH/FH, 150 ps) на таласној дужини од 1064 nm и радном фреквенцијом од 10 Hz, са два различита флуенса ласерског зрачења од 15 J/cm² и 30 J/cm². Током озрачивања мрежице, упадни угао ласерског зрачења је био 90°, а сноп ласерског зрачења је био фокусиран на Ti мету помоћу сочива на жижној даљини од 15,2 cm. Ti мрежица је била постављена на моторизовани дводимензионални (X,Y) компјутерски контролисани носач, што је омогућило равномерну модификацију површине ласерским зрачењем. Брзина носача била је константна и износила је 0,2 mm/s. Површина Ti мрежице је третирана све док није постигнута озрачена површина од 1 cm². Ti мрежица је озрачена са обе стране под истим условима. Узорак третиран са излазном енергијом ласерског озрачивања од 15 mJ је означен као L15TiO₂, односно L30TiO₂ за узорак третиран са излазном енергијом ласера од 30 mJ [150].

Експериментална апаратура се састојала од следећих делова приказаних на слици 19:

1. Nd:YAG пикосекундни импулсни ласер;
2. Огледала за рефлексију;
3. Фокусирајуће сочиво;
4. Рачунар са софтвером за подешавање параметара транслационог носача;
5. Контролна јединица за XY транслациони носач;
6. XY транслациони носач;
7. Озрачивани узорак Тi мрежице.



Слика 19. Експериментална поставка за озрачивање титанске мрежице.

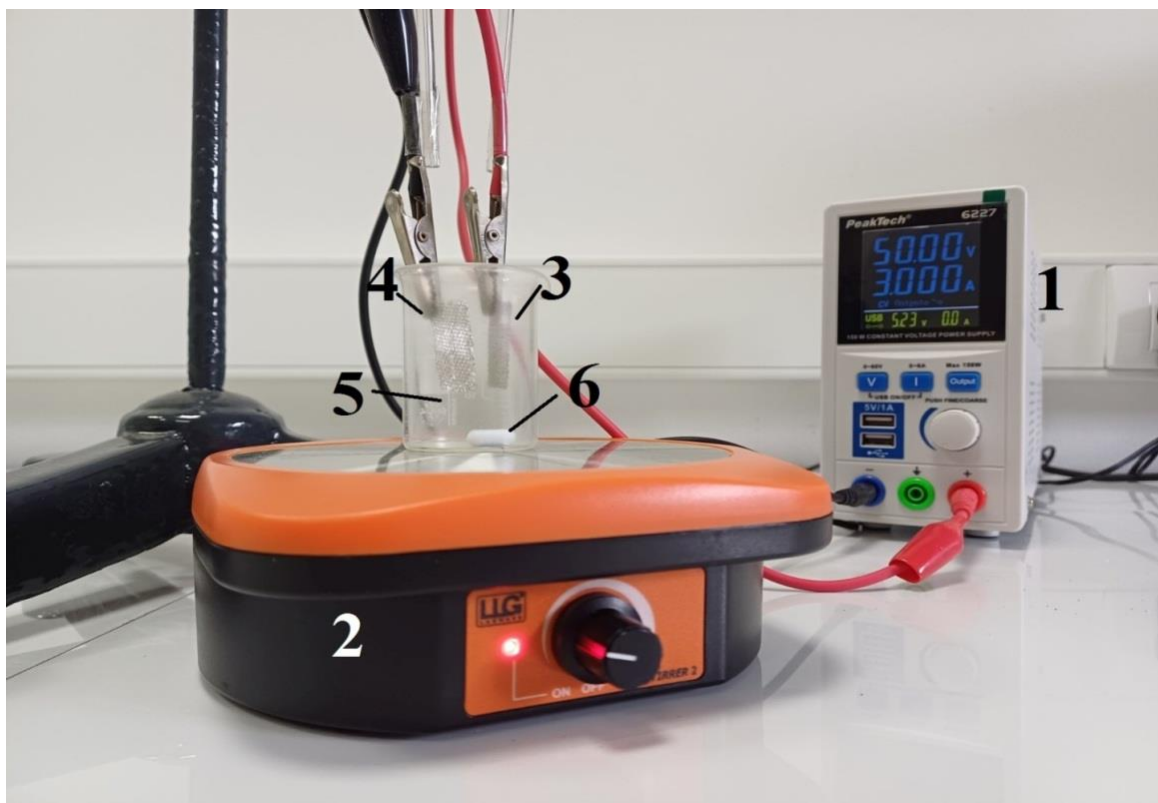
3.2.2 Електрохемијска анодизација и жарење

TiO₂ наночеве су синтетисане на ласерски третираним и нетретираним Ti мрежицама кроз двостепени процес електрохемијске анодизације у електрохемијској ћелији [39]. Ћелија је повезана на струјно напајање (Peak Tech® 6227, Chippenham, UK), са Ti мрежицом (2 cm²) као радном електродом (анода) и мрежицом од платине као контра електродом (катода), при чему је удаљеност између електрода била 1,5 cm. Први корак електрохемијске анодизације је спроведен на собној температури уз магнетно мешање у раствору етилен-гликола који се састоји од 0,3% NH₄F и 2% H₂O на 50 V током 40 минута. Након првог корака, формиран су низови TiO₂ наночеве, који су затим уклоњени соникацијом помоћу ултразвучног воденог купатила. Други корак анодизације је спроведен са свежим и идентичним односом електролита на 50 V током 15 минута. Након друге анодизације, поново су формиран низови TiO₂ наночеве, а узорци су затим испрани водом и осушени [150].

Након тога, узорци TiO_2 , L15TiO_2 и L30TiO_2 су стављени у керамичке лончиће и жарени на ваздуху на $450\text{ }^\circ\text{C}$ током 1 часа, уз постепени пораст температуре брзином од $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ [39]. Сврха третмана калцинацијом је била да уједначи структуру испитиваних материјала.

Слика 20 представља експерименталну поставку за електрохемијску анодизацију ласерски третиране и нетретиране титанске мрежице, са означеним следећим деловима апаратуре:

1. Струјно напајање;
2. Магнетна мешалица;
3. Ti мрежица (анода);
4. Pt мрежица (катода);
5. Раствор за електрохемијску анодизацију;
6. Магнетно зрно.



Слика 20. Експериментална поставка за електрохемијску анодизацију ласерски третиране и нетретиране титанске мрежице.

3.3 Карактеризација синтетисаних TiO_2 узорака

У циљу одређивања морфологије синтетисаних узорака TiO_2 , L15TiO_2 и L30TiO_2 , коришћен је емисиони скенирајући електронски микроскоп приказан на слици 21 (FESEM, Scios 2 DualBeam, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).



Слика 21. FESEM уређај коришћен у раду.

Кристалне структуре узорака фотокатализатора детектоване су рендгенском дифракцијом праха (XRD) коришћењем Rigaku Ultima IV приказаним на слици 22 (Rigaku, Токуо, Јапан) са $\text{CuK}\alpha$ као извором зрачења ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA) у опсегу 2θ од 20° до 80° угла дифракције са брзином скенирања од 2° min^{-1} и са кораком од $0,05^\circ$.



Слика 22. XRD уређај коришћен у раду [153].

У раду је коришћен систем Раман спектроскопије (Horiba Jobin Yvon, France) опремљен микроскопом Olympus BX 41 приказаним на слици 23 (Olympus, Токуо, Јапан). Узорци су снимљени коришћењем ласера на таласној дужини од 532 nm, временом аквизиције од 10 s и коришћењем 100% снаге ласера у опсегу од 100–1000 cm^{-1} .



Слика 23. Раман уређај коришћен у раду [154].

Површинска хемијска анализа спроведена је рендгенском фотоелектронском спектрометријом X - зрацима (XPS), коришћењем SPECS система са XP50M приказаним на слици 24 (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Germany) рендгенским извором за Focus 500 и PNOIBOS 100/150 анализатор са Al K α извором (1486,74 eV) на 12,5 kV и 32 mA.



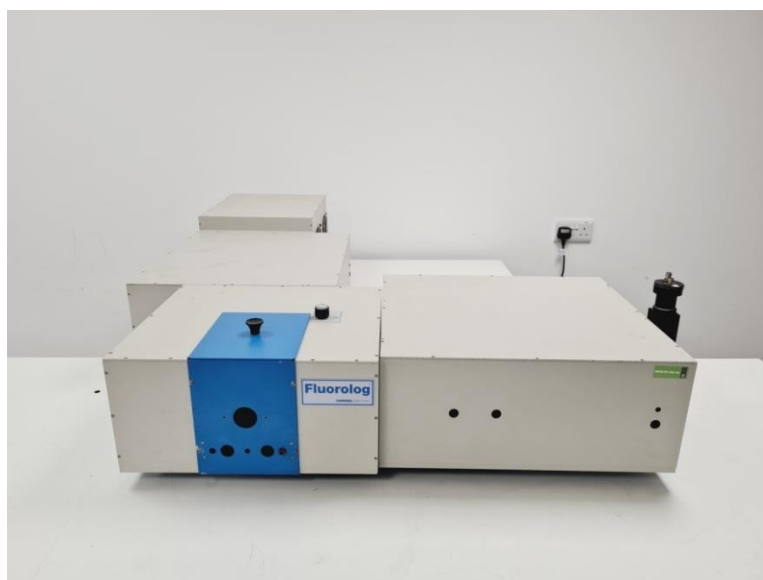
Слика 24. XPS уређај коришћен у раду.

За проучавање перформанси апсорпције светлости, оптичка својства узорака су измерена на UV-Vis DRS уређају који је приказан на слици 25 (Shimadzu UV-2600i, Kyoto, Japan) коришћењем BaSO_4 као референтног материјала.



Слика 25. UV-Vis DRS уређај коришћен у раду.

Спектри фотолуминесценције су снимљени спектрофлуориметром приказаним на слици 26 (Horiba-Jobin Yvon Fluorolog FL3-22, Kyoto, Japan) у опсегу таласних дужина од 350–650 nm. Мерења су обављена на собној температури коришћењем ксенонске лампе од 450 W као извором (325 nm таласне дужине) и Hamamatsu 928P фотомултипликаторске цеви за детекцију.



Слика 26. Уређај за мерење фотолуминесценције коришћен у раду.

3.4 Испитивање фотокаталитичких својстава и анализа производа фотокаталитичке разградње

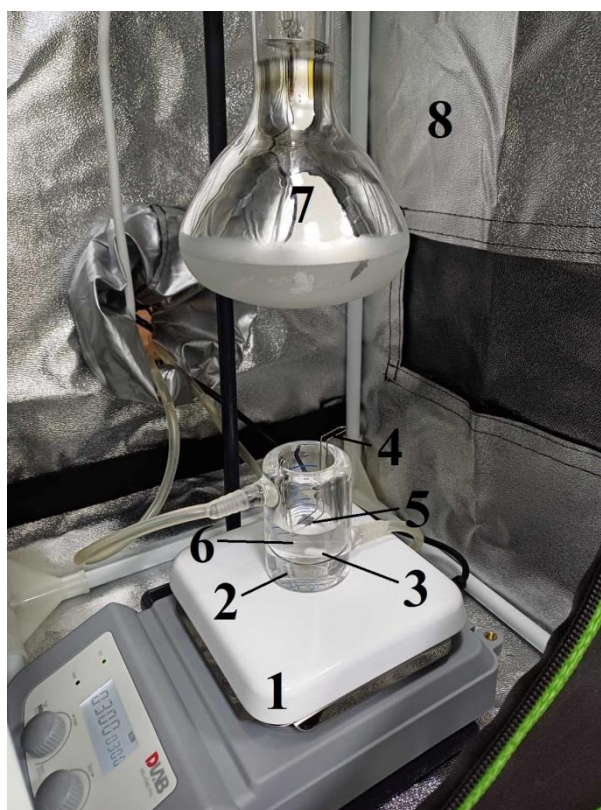
Да би се процениле фотокаталитичка својства синтетисаних узорака, 20 ml раствора карбофурана са концентрацијом од 4 mg/l је подвргнут фотокаталитичкој разградњи под симулираним сунчевим зрачењем (Osram Ultra-vitalux 300 W, Osram, Munich, Germany). Спектрална расподела за наведену лампу је приказана на слици 27.



Слика 27. Спектрална расподела Osram Ultra-vitalux 300 W лампе. Прилагођено из референце [155].

У првом делу студије након карактеризације, ласерски третирани и нетретирани узорци са радном површином од 1 cm² су стављени у раствор и мешање од 300 обртаја по минути је одржавано током свих процеса фотокаталитичке разградње. Да би се одржала собна температура фотокаталитичког процеса, током свих експеримената је коришћен реактор са воденим хлађењем. Слика 28 представља експерименталну поставку за фотокаталитичку разградњу карбофурана у присуству ласерски третираних и нетретираних титанске мрежице, са означеним следећим деловима апаратуре:

1. Магнетна мешалица;
2. Реактор за фотокаталитичку разградњу са воденим хлађењем;
3. Магнетно зрно;
4. Носач од нерђајућег челика за узорак-фотокатализатор;
5. Узорак синтетисане титанске мрежице;
6. Раствор карбофурана;
7. Лампа;
8. Комора за замрачивање.



Слика 28. Експериментална поставка за фотокаталитичку разградњу карбофурана у присуству ласерски третираних и нетретиране титанске мрежице.

Узорци су затим озрачени на удаљености од 10 cm. Да би се постигла адсорпционо-десорпциона равнотежа, раствор карбофурана је остављен уз мешање у мраку 30 минута, након чега је озрачен ради фотокаталитичке разградње. На сваки сат, узето је 3 ml раствора карбофурана у циљу одређивања концентрације коришћењем UV-Vis спектроскопије (LLG-unisPEC 2, слика 29б). Фотокаталитичка разградња и производи разградње су такође потврђени коришћењем гасног хроматографа са масеним детектором (Agilent GC-MS 7890B/5977B, Santa Clara, CA, USA, слика 29а). Техника гасне хроматографије са масеном спектрометријом је коришћена за идентификацију главних производа карбофурана насталих током фотокаталитичке разградње у присуству узорка $L30TiO_2$. Да би се одредили међупроизводи, узето је 5 ml раствора карбофурана на крају фотокаталитичког процеса, а затим екстраховано са 1 ml дихлорометана при чему је раствор на крају подвргнут снажном мешању [150].

За анализу је коришћена капиларна колона HP-5 MS (30 m \times 0,25 mm, дебљина 0,25 μ m) и хелијум као гас носач при брзини протока од 1,5 ml/min. Температура пећи гасног хроматографа је програмирана на следећи начин: првобитно је одржавана на 80 $^{\circ}$ C, повећана на 210 $^{\circ}$ C брзином од 10 $^{\circ}$ C/min и одржавана на тој температури 3 минута, а затим подигнута са 210 на 305 $^{\circ}$ C брзином од 30 $^{\circ}$ C/min и одржавана на 305 $^{\circ}$ C током 5 минута. Температуре инјектора и детектора су одржаване на 220 $^{\circ}$ C и 230 $^{\circ}$ C. Масени детектор је радио у режиму пуног скенирања електронског удара (EI) на 70 eV [156].



Слика 29. (а) GC-MS и (б) UV-Vis уређај коришћени у раду.

После сваког мерења, узета запремина раствора је враћена у реактор за фотокатализу. Концентрација карбофурана се може одредити мерењем било које промене у интензитету апсорпције, пошто је директно пропорционална сигналу апсорбанце. Ефикасност фотокаталитичке разградње карбофурана се може израчунати помоћу једначине (1):

$$\text{Ефикасност разградње (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

где C_0 и C представљају почетну концентрацију и концентрацију карбофурана у времену t , редом.

Да би се боље разумела стопа фотокаталитичке разградње са ласерски озраченим TiO_2 фотокатализаторима, кинетичке константе су израчунате према формули за кинетику првог реда (једначина 2) [157]

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \quad (2)$$

где је k_1 константа брзине првог реда, а C_0 и C су концентрације карбофурана за време $t = 0$ минут и $t = t$ минут, редом.

У другом делу студије током одређивања утицаја параметара, процесе фотокаталитичке разградње карбофурана праћени су помоћу техника течне хроматографије са PDA детектором (UPLC-PDA, Waters Acquity, MA, USA, слика 30a) и UV-Vis спектроскопијом (Lambda 35, Perkin Elmer, Shelton, CT, USA, слика 30б), при чему је ефикасност фотокаталитичке разградње праћена помоћу једначине (1).



Слика 30. (а) UPLC-PDA и (б) UV-Vis уређај коришћени у раду.

Кинетика разградње карбофурана је процењена помоћу модела реакције првог реда из једначине 2.

Услови течне хроматографије су били следећи: колоне са димензијама $100\text{ mm} \times 2,1\text{ mm}$, $1,7\ \mu\text{m}$ (ВЕН C18) коришћена је за хроматографско раздвајање реакционих раствора узетих из реактора за фотокаталитичку разградњу након одређених времена озрачивања (0–150 минута). Све анализе су обављене коришћењем услова градијента приказаних у табели 6, са мобилном фазом која се састоји од растварача А (0,1% мравље киселине у води) и растварача Б (0,1% мравље киселине у ацетонитрилу) при константној брзини протока од $0,25\text{ ml/min}$.

Табела 6. Услови градијента за раздвајање реакционих раствора карбофурана добијених током процеса фотокаталитичке разградње.

Време (минут)	% Б
0	40
4,5	77
5,5	97
5,6	40
7,0	40

3Д подаци су снимљени у опсегу таласних дужина од 210 до 350 nm, док су 2Д хроматограми снимљени на 275 и 280 nm. Укупно радно време је било 7 минута, а запремина инјектирања је била $5\ \mu\text{l}$. Ретенционо време за карбофуран је било 4,3 минут.

Помоћу ТОС-V анализатора (Shimadzu, Kyoto, Japan, слика 31) је одређивана концентрација укупног органског угљеника. Минерализација [%] реакционих раствора карбофурана у оптималним експерименталним условима одређена је на основу мерења коришћењем једначине 3:

$$\text{Минерализација (\%)} = \frac{\text{ТОС}_0 - \text{ТОС}}{\text{ТОС}_0} \cdot 100 \quad (3)$$

где ТОС_0 и ТОС представљају почетну и концентрацију после времена t , редом.



Слика 31. ТОС-V анализатор коришћен у раду.

3.5 Испитивање цитотоксичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

3.5.1 Ћелијска култура и третмани

Ћелијска линија хуманих фибробласта пореклом из ембрионалног плућног ткива (MRC-5) сађена је у плочама са 24 бунара са густином ћелија од $0,05 \times 10^6$ по бунару. Ћелије су гајене са Дулбеков модификованим "Eagle" Медијумом (DMEM) у који је додато 10% говеђег серума (FBS), на 37°C у 5% CO_2 (ESCO, Singapore). После 24 часа, када су ћелије формирале конфлуентни слој, третмани су обављени са раствором карбофурана, као и са његовим производима добијеним након 30, 90 и 150 минута фотокаталитичке разградње, у коначној концентрацији од 30%. Ћелије су биле изложене третманима током 24 часа.

3.5.2 Испитивање ћелијског третмана коришћењем ХТТ теста

Да би се проценио токсични ефекат, број ћелија је одређен након примењених третмана коришћењем ХТТ теста [158]. На крају третмана, медијум је уклоњен а затим су ћелије испране са фосфатним пуфером. У сваки бунар је сипано 500 μl 1 mg/ml ХТТ раствора, PMS активираниог у коначној концентрацији од 200 μM . Инкубација је настављена на 37 $^{\circ}\text{C}$ у 5% CO_2 и праћена је промена жуте боје ХТТ у наранџасту редуковану форму. Како се промена боје одвија биоредукцијом коју врше само метаболички активне живе ћелије, интензитет промене боје, детектован спектрофотометријски, омогућава квантификацију броја ћелија.

Аликвоти реагенса су пребачени на плочу за културу ткива са 96 бунара и мерена је апсорпција на 470 nm у односу на референтну таласну дужину од 660 nm коришћењем читача микроплоче (Sunrise, Tecan Group Ltd, Switzerland). Очитана оптичка густина је директно пропорционална броју живих ћелија.

3.5.3 Статистичка обрада

Вредности анализе из три независна узорка у дупликату су представљене као средња вредност \pm стандардна грешка и као релативне вредности изражене у односу на одговарајућу контролу којој је додељена вредност од 100. Резултати су обрађени помоћу програма SPSS 10, верзија 20.0. Статистички значајне разлике у поређењу са одговарајућим контролама третмана одређене су једнофакторијалном анализом варијансе (one-way ANOVA), праћене Tuckey post hoc тестом. Прагови значајности дефинисани су следећим вредностима: $p < 0,05$, $p < 0,01$ и $p < 0,001$.

3.6 Испитивање фитотоксичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

За процену фитотоксичности карбофурана пре и после процеса фотокаталитичке разградње и његових производа разградње, извршени су тестови клијавости коришћењем семена јечма (*Hordeum vulgare L.*) и пшенице (*T. aestivum*).

Као оперативна дефиниција клијања семена коришћен је видљив корен и мерена је дужина корена. На основу ових података израчунате су релативна вредност дужине корена (енгл. relative root length value - RLV), релативна вредност клијања (енгл. relative germination value - RGV) и индекс клијања (енгл. germination index - GI). RLV је израчунат према једначини 4:

$$\text{RLV (\%)} = \left(\frac{\text{ALV}_s}{\text{ALV}_c} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

где је RLV вредност релативне дужине корена [%], ALV_s [cm] је просечна вредност дужине корена у узорку, ALV_c [cm] је просечна вредност дужине корена у контроли. RGV је израчунат према једначини 5:

$$RGV (\%) = \left(\frac{NGS_s}{NGS_c} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

где је RGV релативна вредност клијања [%], NGS_s је број клијавих семена у узорку, а NGS_c је број клијавих семена у контроли. GI је израчунат према једначини 6:

$$GI (\%) = \left(\frac{RLV \cdot RGV}{100} \right) \quad (6)$$

где је GI вредност индекса клијања [%], RLV је вредност релативне дужине корена [%], RGV је релативна вредност клијања [%].

3.6.1 Тест клијавости (*Hordeum vulgare L.*)

Да би се започело клијање, петнаест семена јечма (*Hordeum vulgare L.*) је стављено у стерилне Петријеве посуде са филтер папиром, третирано са 5 ml стерилне дестиловане воде, који је означен као контролни узорак. Иста процедура је спроведена и са растворима карбофурана који су узети пре (0 минут) и после фотокаталитичке разградње (150 минут) који су коришћени у циљу спровођења теста клијавости. Петријеве посуде су затворене и инкубиране 4 дана на 25 °C у мраку [159].

3.6.2 Тест клијавости (*T. aestivum*)

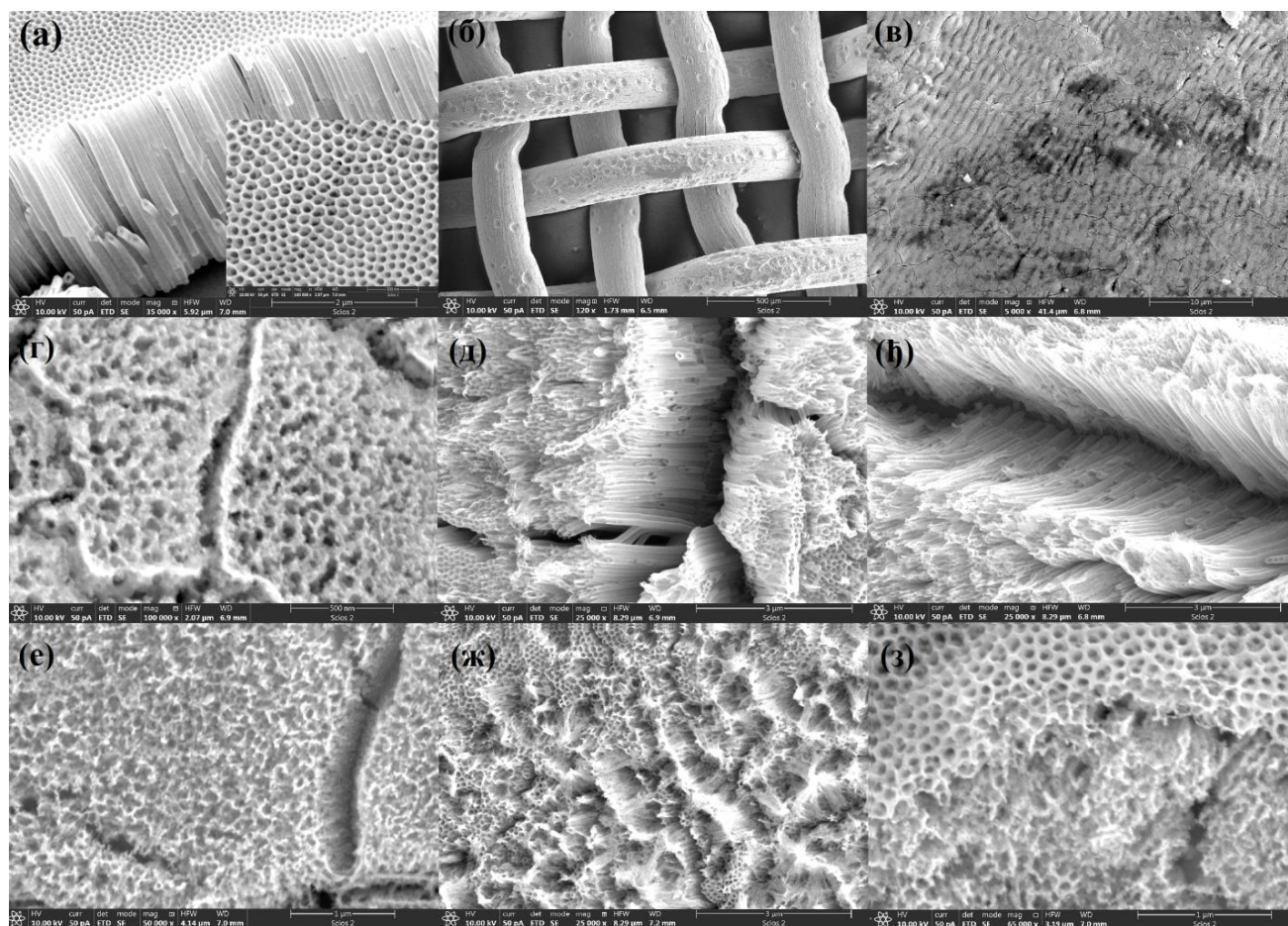
Да би се проценила токсичност 30% раствора карбофурана и његових производа насталих током фотокаталитичке разградње у различитим временским интервалима (контрола, 0, 30, 90 и 150 минут), извршен је тест фитотоксичности коришћењем семена пшенице (*T. aestivum*) [160]. Семе је хемијски стерилисано у 70% етанолу и 6% раствору NaClO, а затим испрано стерилном дестилованом водом. Петнаест семена је инкубирано у сваком узорку. Након тога, семе је стављено у стерилне Петријеве посуде са филтер папиром, третирано са 1 ml стерилне дестиловане воде да би се започело клијање а затим инкубирано 4 дана на 25 °C у мраку.

4. Резултати и дискусија

4.1 Морфологија синтетисаних узорака

Микрографије структура узорака TiO_2 , L15TiO_2 и L30TiO_2 су добијене помоћу FESEM анализе. На основу слике врха и попречног пресека (слика 32а) могу се одредити геометријски параметри, укључујући дужину низова наноцеви, која је била приближно $2,5 \mu\text{m}$ са унутрашњим пречником од 130 nm за узорак TiO_2 . Слојеви наноцеви имају јасну периодичну структуру нанопрстена на врху и високо поравнате вертикалне низове наноцеви. Слика 32б приказује Ti мрежицу након импулсног ласерског озрачивања и електрохемијске анодизације. Слика 32в приказује површину узорака L15TiO_2 на којој су присутни видљиви ласерски трагови услед аблације током кретања на XY транслационом носачу [150].

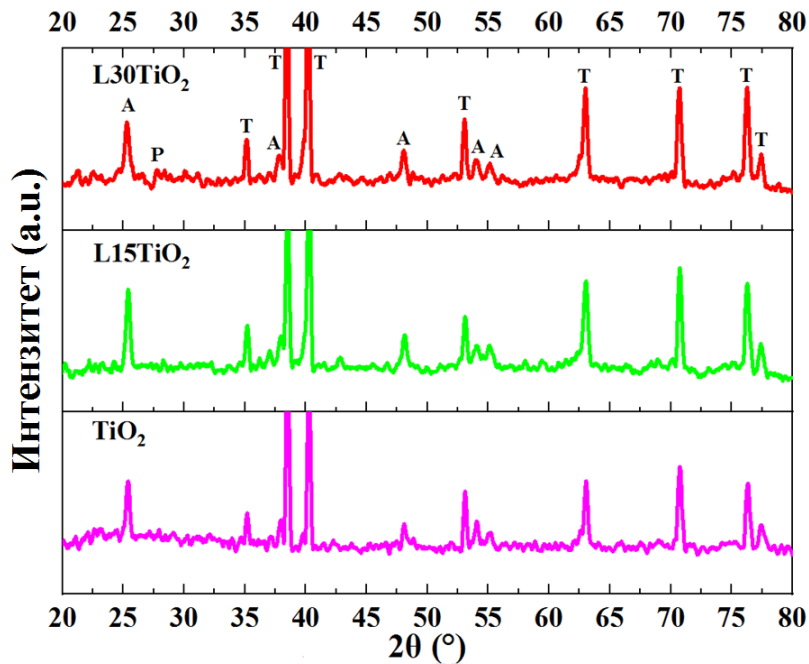
Након даљег истраживања, још два типа низова наноцеви могу се уочити у L15TiO_2 (слика 32г-ђ) и L30TiO_2 (слика 32е-з) на месту и поред места центра аблације. Неразвијени низови наноцеви могу се уочити у месту центра аблације (слика 32г,е). Удаљавајући се од места центра аблације, могу се уочити неуређени низови наноцеви, који су највероватније настали индиректним дејством импулсног ласера, а у неким областима се спајају на својим врховима, формирајући наноцеви у нанотрави (слика 32д,ж). Даљим посматрањем може се приметити прелаз између неуређених и уређених низова наноцеви (слика 32ђ,з). Може се претпоставити да се ова појава различитих морфологија низова наноцеви ласерски третираних узорака TiO_2 може приписати Гаусовом профилу ласерског зрачења [161,162]. На овај начин централни део ласерског зрака има највећи интензитет, што касније доводи до формирања једног типа низа наноцеви. С друге стране, нижи интензитети изван централног дела резултирају формирањем другог типа низа наноцеви. Различите морфологије су резултат примене различитих излазних енергија ласера, што резултира различитим температурама на површини Ti и различитим Гаусовим расподелама. Може се закључити да ласерска аблација игра кључну улогу у формирању морфологије узорака L15TiO_2 и L30TiO_2 [150].



Слика 32. FESEM слике (а) структуре низова TiO_2 наноцеви, (б) ласерски третирана и анодизирана Ti мрежица, (в) површина L15TiO_2 , (г–ћ) структуре низова наноцеви L15TiO_2 , (е–з) структуре низова наноцеви L30TiO_2 .

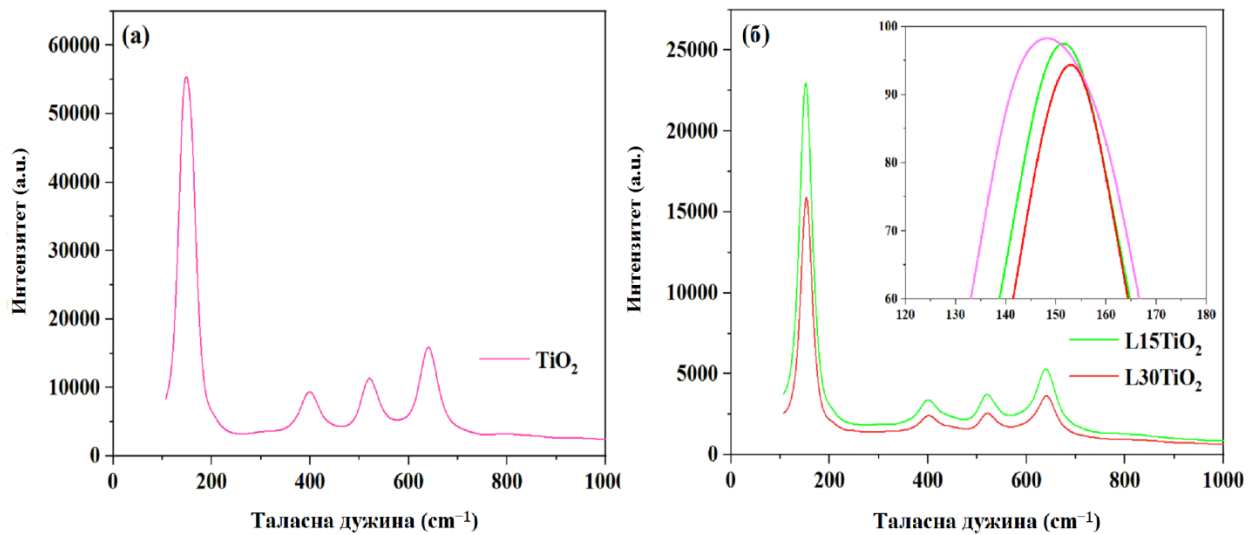
4.2 Структурна својства синтетисаних узорака

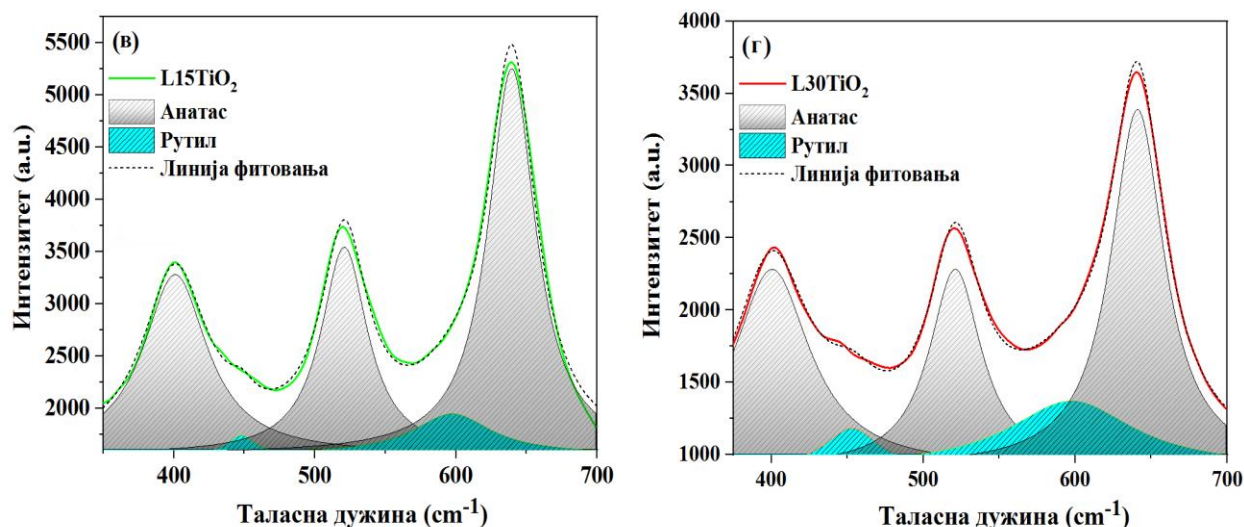
Дифракција рендгенских зрака (XRD) за TiO_2 , L15TiO_2 и L30TiO_2 приказана је на слици 33. У свим узорцима, јаке рефлексије уочене на 2θ : $35,1^\circ$, $38,4^\circ$, $40,2^\circ$, $53,0^\circ$, $63,0^\circ$, $70,6^\circ$, $76,2^\circ$ и $77,3^\circ$ могу се приписати (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) и (201) (JCPDS бр. 21-1294) кристалној равни Ti (Т), редом. Фаза анатаса (А), се може посматрати по карактеристичним равнима (101), (004), (200), (105) и (211) (JCPDS бр. 21-1272) на $25,3^\circ$, $37,7^\circ$, 48° , $53,8^\circ$ и 55° , редом. Такође, мала количина рутилне фазе (Р) се може приметити на $27,6^\circ$ (110) (JCPDS бр. 21-1276) у узорку L30TiO_2 [150].



Слика 33. XRD спектри за узорке TiO_2 , L15TiO_2 и L30TiO_2 .

Раман спектри су снимани на три различита места на сваком узорку, у центру и према вертикалним ивицама. Као што је приказано на слици 34а, главни пикови TiO_2 на 147 , 400 , 519 и 640 cm^{-1} могу се приписати активним модовима анатаса $E_{g(1)}$, $B_{g(1)}$, $A_{g(1)}$ и $E_{g(3)}$ [93]. Положаји сигнала који одговарају главном режиму активне фазе анатаса $E_{g(1)}$ ласерски третираних узорка зависе од флуенса енергије који се користи током ласерских модификација, где се $E_{g(1)}$ налази на 151 cm^{-1} за 15 J/cm^2 и 153 cm^{-1} за енергију флуенса од 30 J/cm^2 (уметнута слика 34б) [150]. Овај помак се обично приписује присуству ваканција који настају као резултат деградације кристалне структуре у дефектном TiO_2 [96,163]. Раман подаци за све узорке су претходно нормализовани ради лакшег поређења.

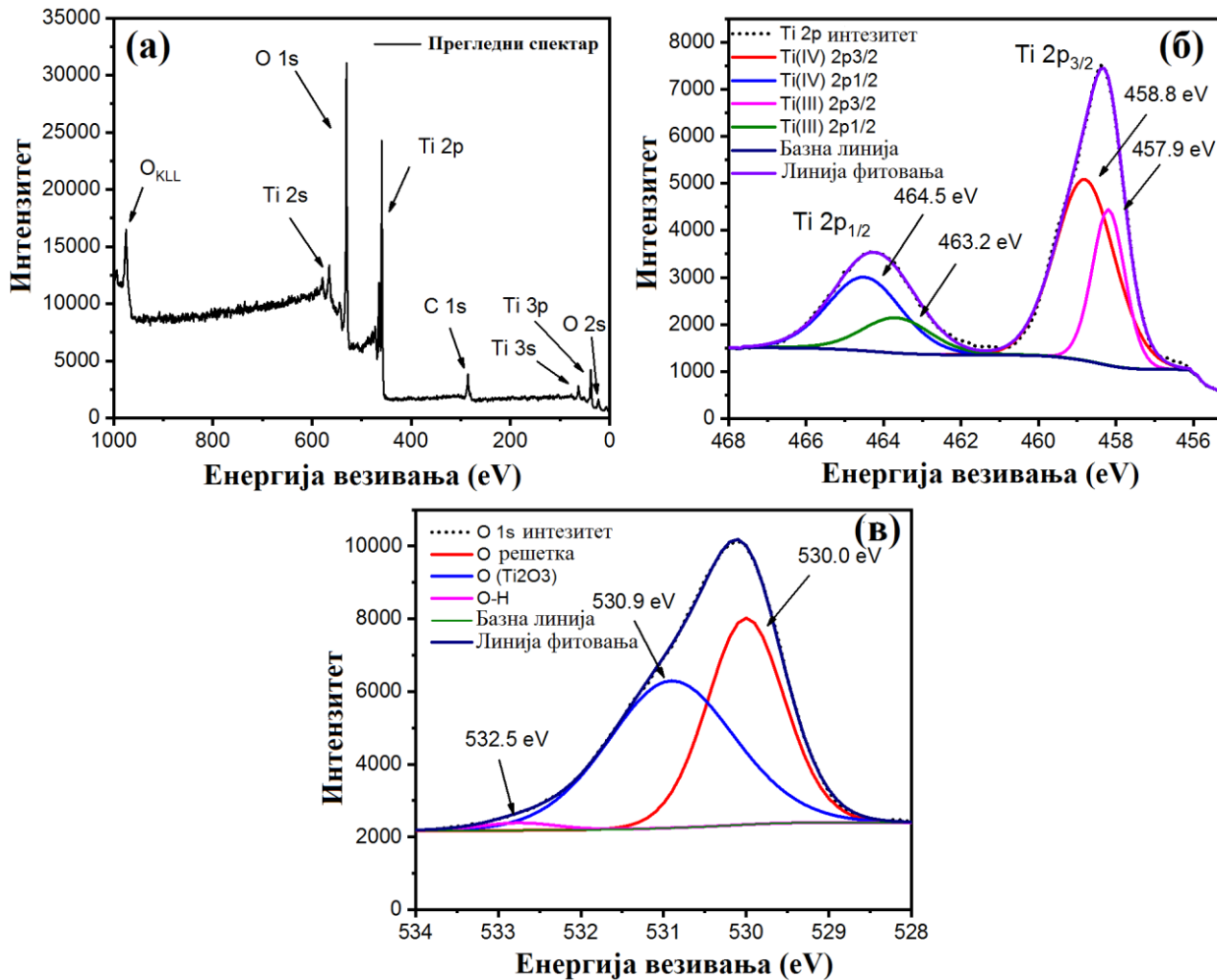




Слика 34. Раман спектри за (а) TiO_2 , (б) L15TiO_2 и L30TiO_2 , деконволуција Раман спектра у фазе анатас и рутил за (в) L15TiO_2 и (г) L30TiO_2 .

Применом и повећањем флуенса ласера са 15 на 30 J/cm^2 , релативни интензитет сигнала анатаса опада. Фракција рутила L15TiO_2 и L30TiO_2 добијена је фитовањем Лоренцових кривих на анатас и рутил у опсегу од 350–700 cm^{-1} (слика 34в,г). Деконволуција показује да се мешовити Раман спектри рутила и анатаса у области 300–780 cm^{-1} састоје од пет активних модова. Модови изведени из доминантне фазе анатаса су центрирани око 400 cm^{-1} $\text{Bg}_{(1)}$, 520 cm^{-1} $\text{Ag}_{(1)}$, и 640 cm^{-1} $\text{Eg}_{(3)}$. Идентификована су два активна мода из фазе рутила: Eg са центром око 450 cm^{-1} и $\text{Ag}_{(1)}$ са центром око 605 cm^{-1} [164,165]. Коефицијент детерминације добијен у коначном уклапању је $R^2 \geq 0,993$ и $0,997$ за L15TiO_2 и L30TiO_2 , редом. Ови резултати су у складу са претходно добијеном XRD анализом. На основу Раман и XRD анализа, узорак који није третиран ласером није показао присуство фазе рутила, за разлику од ласерски третираних узорака који су показали формирање фазе рутила. Дакле, може се закључити да поступак жарења, који је примењен на све узорке на 450 $^\circ\text{C}$, није резултирао формирањем фазе рутила у узорцима третираним ласером. Вреди напоменути још једном да фаза рутила почиње да се појављује изнад 500 $^\circ\text{C}$, а његова количина расте са даљим повећањем температуре приликом жарења. Може се закључити да је формирање рутилне фазе последица третмана ласерског зрачења [150].

У циљу одређивања хемијског валентног стања и површинских компоненти узорка L30TiO_2 , који је изабран као репрезентативан на основу фотокаталитичких мерења описаних касније, коришћена је рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS) за детекцију хемијског састава и конфигурација веза. Током фитовања коришћена је функција $\text{GL}(30)$, а однос интензитета између $\text{Ti } 2p_{3/2}$ и $\text{Ti } 2p_{1/2}$ је ограничен на 2:1. Прегледни спектар узорка L30TiO_2 приказан је на слици 35а. Спектар $\text{Ti } 2p$ (слика 35б) показао је различите $\text{Ti } 2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ врхове на 458,8 и 464,5 eV, редом, што указује на присуство $\text{Ti}-\text{O}$ веза у L30TiO_2 . Пикови $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ при енергијама везивања од 457,9 и 463,2 eV могу се приписати Ti^{3+} [12,17]. Постојање врста Ti^{3+} се приписује редукцији Ti^{4+} . Однос $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ фаза је 68/32 %, израчунато на основу односа површине пика. Примарни пикови у $\text{O } 1s$ спектру (слика 35в) се приписују O решетки TiO_2 (530,0 eV), $-\text{OH}$ (532,5 eV) везама и O -атомима у близини Vo (530,9 eV) [166,167]. На основу XPS спектралне анализе, узорак L30TiO_2 показао је формирање $\text{Vo}-\text{Ti}^{3+}$. Ови дефекти могу ефикасно спречити рекомбинацију фотогенерисаних парова електрон-шупљине.



Слика 35. XPS спектар узорка L30TiO₂ (а) прегледни, за (б) Ti 2p и (в) O 1s.

Ласерски третман може довести до овог феномена и побољшати фотокатализу. Ласерско озрачивање Ti носача формира фазу хетероспојева и Vo-Ti³⁺ на површини слоја TiO₂. Након тога, електрохемијска анодизација резултира различитим TiO₂ наноструктурама које директно или индиректно садрже хетероспојеве и Vo-Ti³⁺ [150].

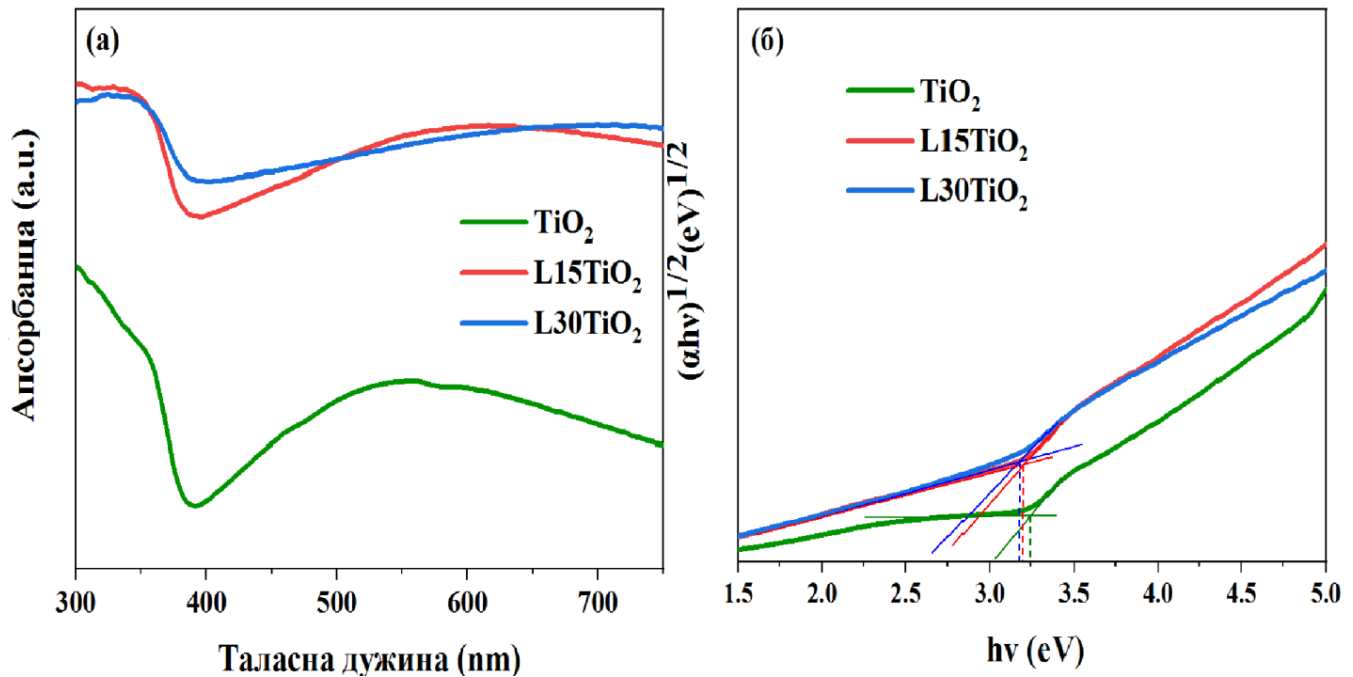
4.3 Оптичка својства синтетисаних узорака

За проучавање оптичких својстава добијених узорака мерени су спектри рефлексије (слика 36а). Прорачун је заснован на следећој једначини (1),

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

α је коефицијент апсорпције; $h\nu$ је Планкова константа ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s) и фреквенција (Hz) светлости; A је пропорционалност, E_g је енергија забрањене зоне; n је оптичка фреквенција [168]. Литература даје различите вредности (у распону од 3,0 до 3,2 eV) за енергију забрањене

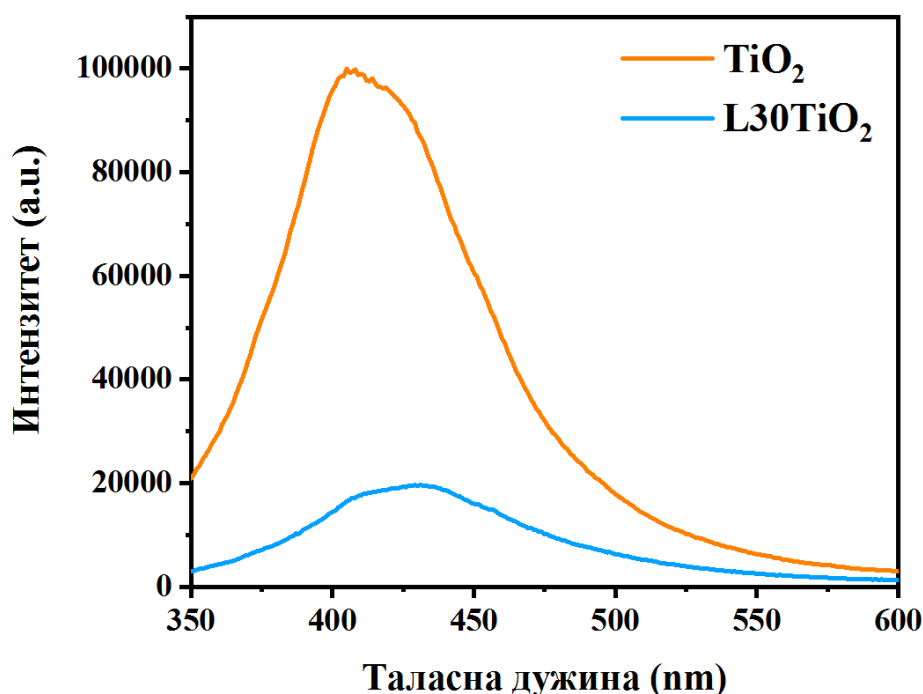
зоне TiO_2 , у зависности од фазе анатас-рутил. Међутим, након анализе Таукових графика на слици 36б, може се приметити да се вредности енергије забрањене зоне TiO_2 не мењају значајно са повећањем енергије ласерског озрачивања. Добијене вредности показују малу разлику али остају у уском опсегу од око 3,2 eV за све узорке TiO_2 . Вреди напоменути да постоји широки пик у опсегу од 500 до 700 nm у узорцима третираним ласером, што је узроковано ефектом апсорпције светлости који је вероватно резултат добијених дефектних структура, што се може приметити на FESEM снимцима [17].



Слика 36. (а) UV-Vis спектри (б) трансформисани дифузни спектри за TiO_2 , L15TiO_2 , L30TiO_2 .

Фотолуминесцентна спектроскопија је примењена за анализу рекомбинације електрон-шупљина синтетисаних узорка, на таласној дужини екситације од 365 nm. Спектри синтетисаних узорка TiO_2 и L30TiO_2 су приказани на слици 37. Нижи интензитет у спектрима фотолуминесценције указује на смањену брзину рекомбинације фотогенерисаних електрон-шупљина.

Даље разумевање оптичких својстава ласерски третираног и нетретираног узорка може се закључити анализом спектра фотолуминесценције који приказују процесе рекомбинације између фотоиндукованих електрона и шупљина унутар забрањене зоне. На слици 37 се може јасно уочити нижи интензитет фотолуминесценције за ласерски третиран узорак у поређењу са нетретираним. Слабљење интензитета спектра фотолуминесценције узорка L30TiO_2 се може објаснити као последица смањене рекомбинације електрон-шупљина, што се највероватније може приписати присуству ваканција кисеоника- Ti^{3+} , указујући на побољшање фотокаталитичких својстава. Као што је већ претходно поменуто, за постизање већих стопа фотокаталитичке разградње, дефекти уносе нове енергетске нивое у забрањеној зони, односно испод и изнад проводљиве и валентне зоне мењајући на тај начин електронску структуру.

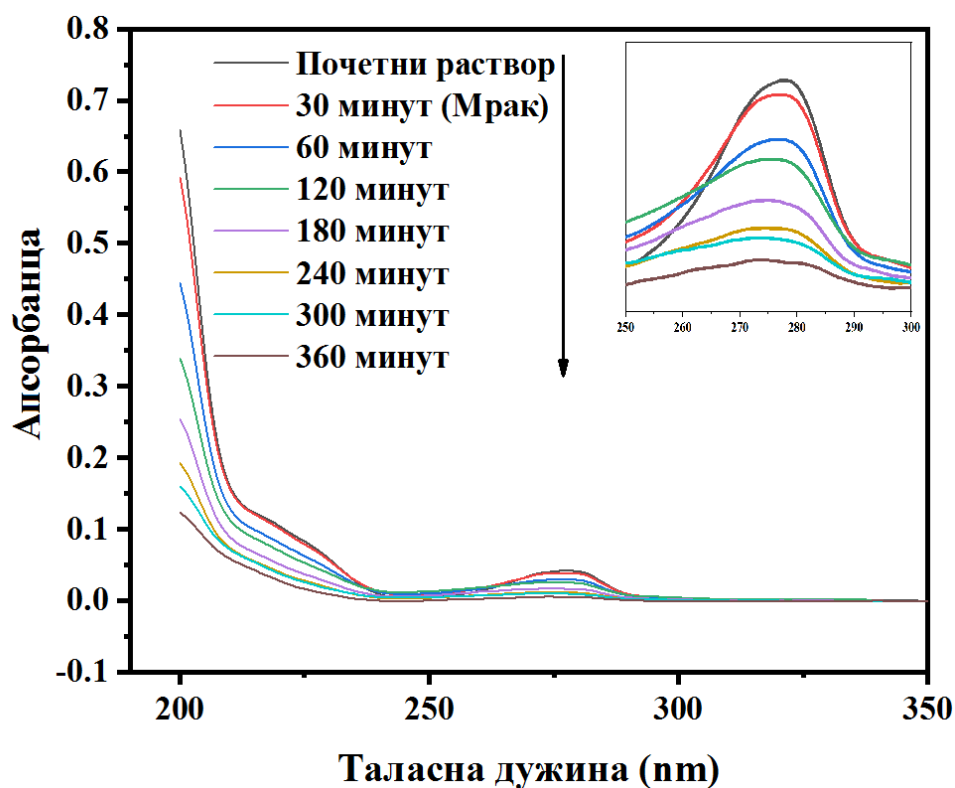


Слика 37. Спектри фотолуминесценције за TiO_2 и L30TiO_2 .

Добијени резултати показују да је фотокаталитичка активност TiO_2 са фазним спојем, Ti^{3+} и Vo значајно побољшана. Током фотокаталитичких реакција, електрони се крећу од фазе рутила до фазе анатаса кроз фазни спој, док се шупљине крећу у супротном смеру, ефикасно раздвајајући фотопобуђене парове електрон-шупљине [70,169]. Формирањем потенцијала поднивоа испод TiO_2 проводне зоне, Vo и Ti^{3+} повећавају брзину преноса електрона и смањују рекомбинацију парова електрон-шупљина. Електрони путују из валентне зоне до проводне зоне, који раздваја фотогенерисане носаче наелектрисања, помажући у развоју каталитичких процеса [9,12].

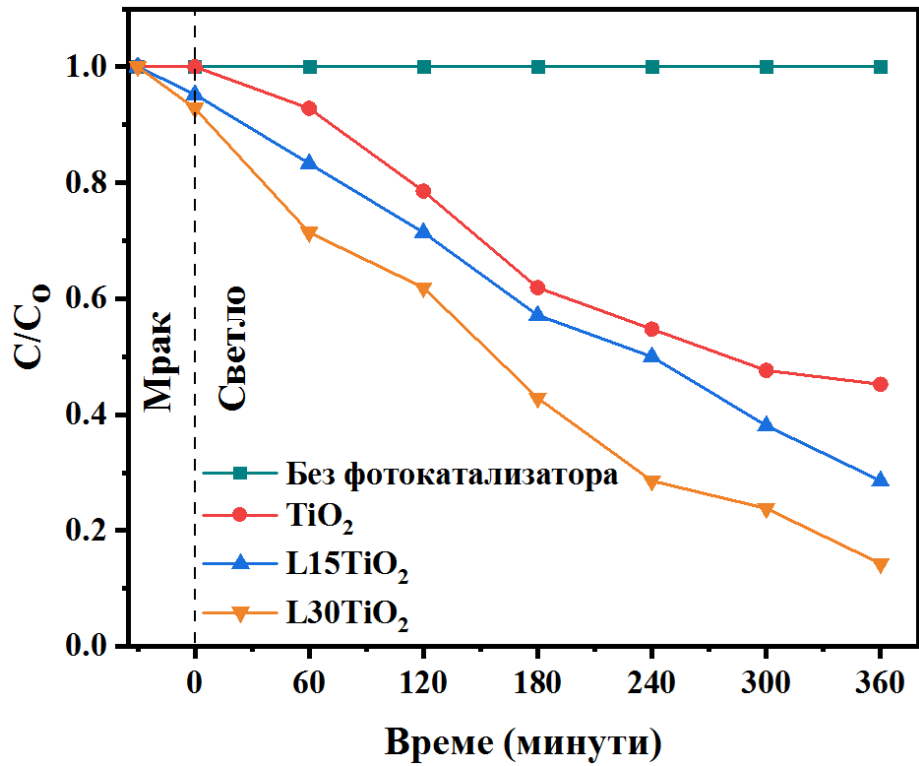
4.4 Фотокаталитичка својства синтетисаних узорака

Фотокаталитичка својства TiO_2 , L15TiO_2 и L30TiO_2 су процењена испитивањем њихове способности у разградњи раствора карбофурана, концентрације 4 mg/l, који је коришћен као модел органске загађујуће материје. UV-Vis спектроскопија је коришћена за праћење процеса фотокаталитичке разградње карбофурана, који је скениран на таласној дужини између 200–350 nm. На слици 38 приказан је процес фотокаталитичке разградње карбофурана у присуству узорка L30TiO_2 . Промену концентрације карбофурана пратила је његова карактеристична апсорпциона трака ($\lambda = 275 \text{ nm}$) (уметнута слика на слици 38) [150].

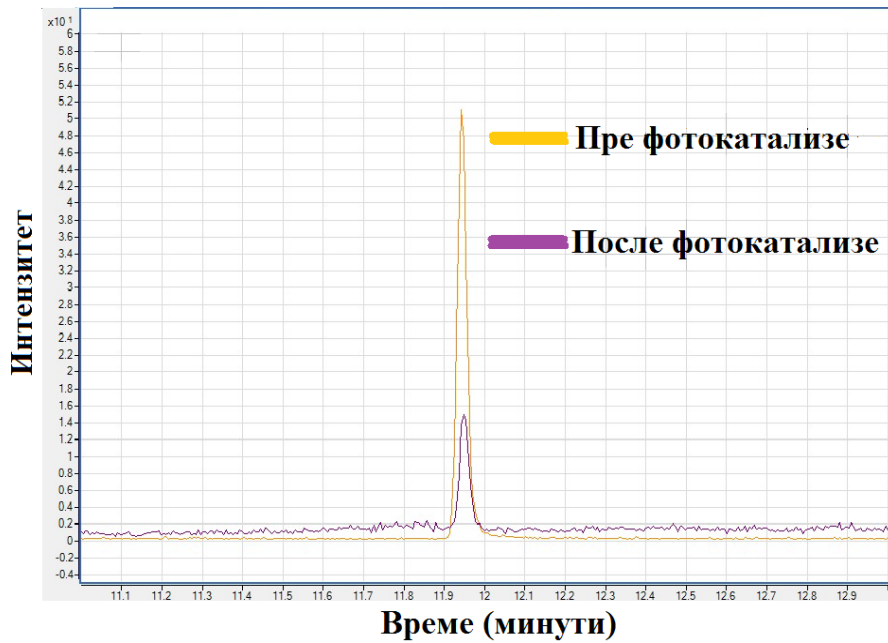


Слика 38. Фотокаталитичка разградња карбофурана у присуству L30TiO₂ праћена UV-Vis техником. Експериментални услови: 1300 W/m², 4 mg/l, pH = 7,0.

Контролни експерименти су показали да је концентрација карбофурана била непромењена у одсуству зрачења или фотокатализатора, што доказује да је карбофуран значајно стабилан и да је разградња сама по себи занемарљива. Резултати су приказани на слици 39, што указује да L15TiO₂ (71,4%) и L30TiO₂ (85,1%) показују боље фотокаталитичке перформансе од TiO₂ (54,8%). Фотокаталитичка разградња фотокатализатором L30TiO₂ такође је потврђена GC-MS техником, упоређујући разлику у интензитету пика карбофурана на његовом карактеристичном ретенционом времену пре и после процеса фотокатализе (слика 40) [150].



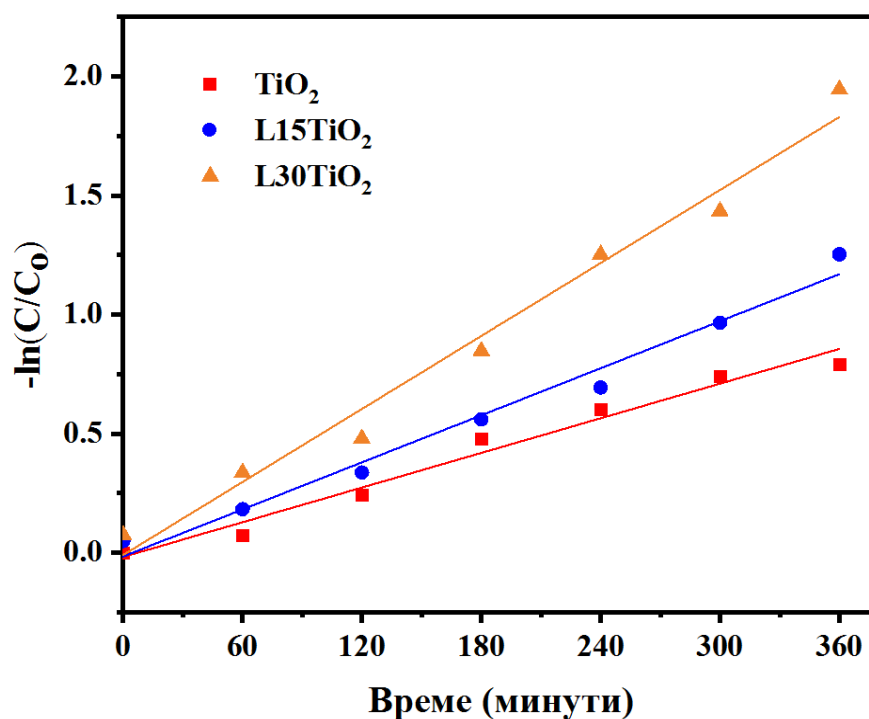
Слика 39. Фотокаталитичка разградња карбофурана у присуству TiO₂, L15TiO₂ и L30TiO₂ под симулираним сунчевим зрачењем, праћена UV-Vis техником. Експериментални услови: 1300 W/m², 4 mg/l, pH = 7,0.



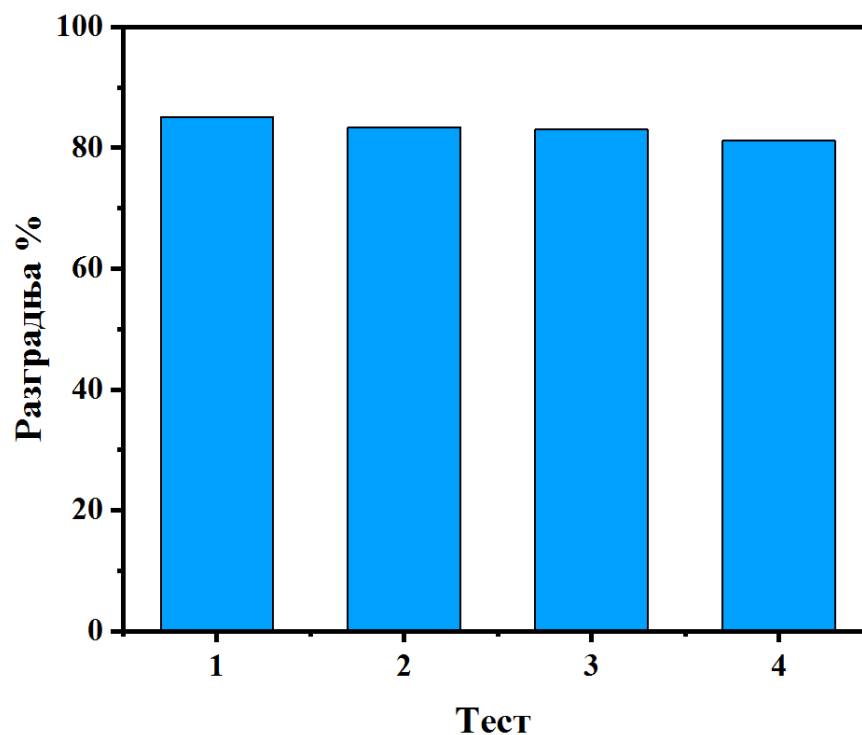
Слика 40. Фотокаталитичка разградња карбофурана у присуству L30TiO₂ под симулираним сунчевим зрачењем, праћена GC-MS техником. Експериментални услови: 1300 W/m², 4 mg/l, pH = 7,0.

Увођење дефеката Ti^{3+} и Vo на атомском нивоу у узорке $L15TiO_2$ и $L30TiO_2$ био је кључни корак који је значајно смањио рекомбинацију e^- и h^+ , чиме је побољшана фотокаталитичка активност озрачених узорака [150].

Кинетичке константе за разградњу карбофурана са TiO_2 , $L15TiO_2$ и $L30TiO_2$ су $0,0024 \text{ min}^{-1}$, $0,0033 \text{ min}^{-1}$ и $0,0051 \text{ min}^{-1}$, редом (слика 41), а коефицијенти корелације линеарне регресије процеса разградње износили су $0,976$, $0,982$ и $0,981$ за TiO_2 , $L15TiO_2$ и $L30TiO_2$, редом. Полувремена разградње карбофурана могу се одредити из константи брзине и износе 289 , 210 и 136 минута за TiO_2 , $L15TiO_2$ и $L30TiO_2$, редом [150].



Слика 41. Кинетичке константе за разградњу карбофурана у присуству TiO_2 , $L15TiO_2$ и $L30TiO_2$.



Слика 42. Фотокаталитичка разградња карбофурана са $L30TiO_2$ током четири циклуса. Експериментални услови: 1300 W/m^2 , 4 mg/l , $pH = 7,0$.

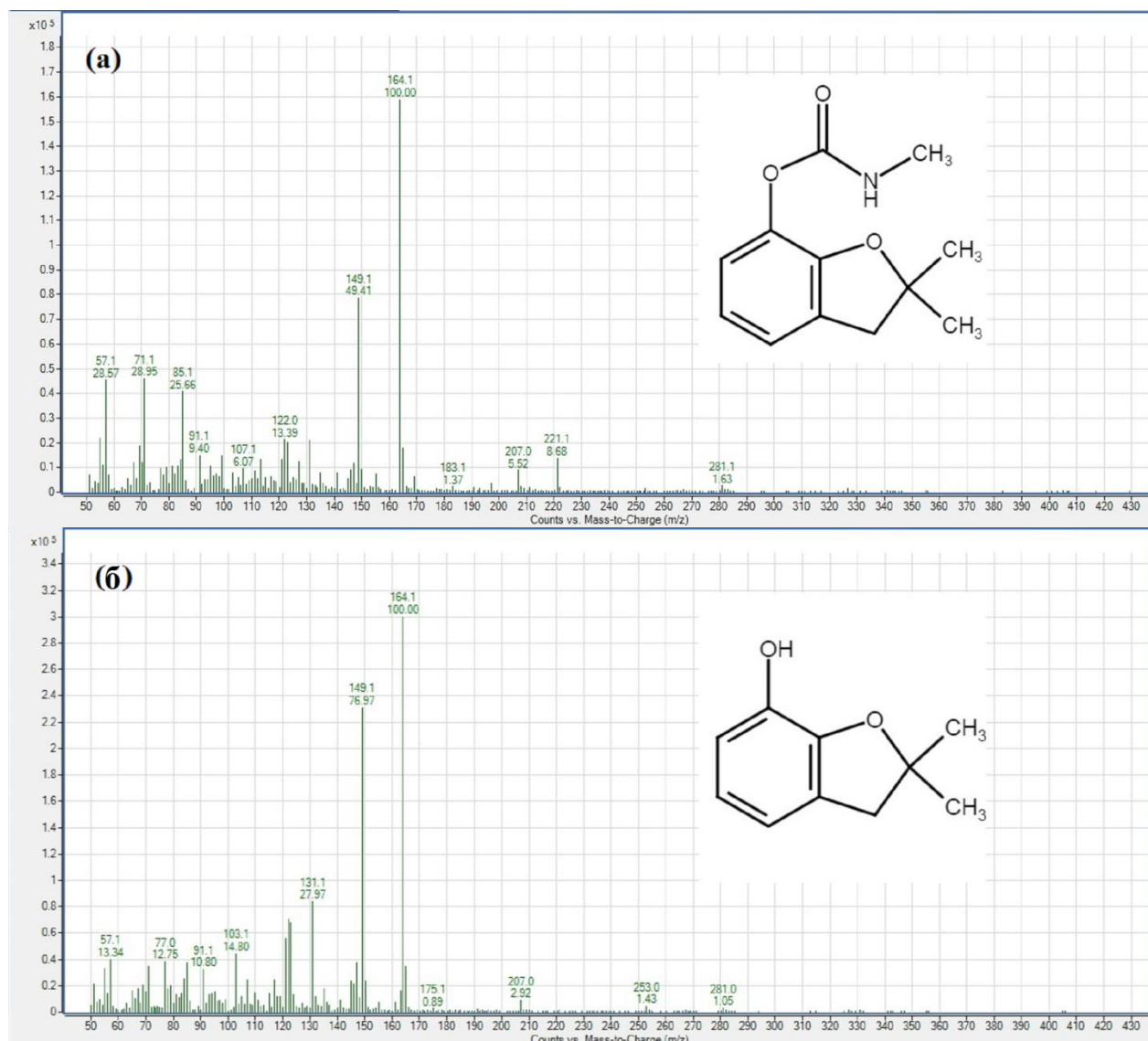
На слици 42 приказан је резултат тестова поновљивости изведеног за четири циклуса са $L30TiO_2$, што је још један важан индикатор за процену фотокаталитичких перформанси фотокатализатора у смислу стабилности. После сваког циклуса фотокаталитичке разградње, $L30TiO_2$ је испран водом и осушен.

Ваканције кисеоника делују као активно место за адсорбовање кисеоника из ваздуха и претвара га у анјоне супероксидних радикала прихватањем електрона генерисаних из побуђених полупроводника [170]. Ово повећава ефикасност разградње органских загађујућих материја. Може се закључити да ласерска аблација игра кључну улогу у побољшању фотокаталитичких својстава формирањем ваканција кисеоника- Ti^{3+} у ласерски третираном TiO_2 фотокатализатору. Електрохемијско формирање низова TiO_2 наночевеи на титану показује велики потенцијал у производњи високо ефикасног фотокаталитичког материјала за пречишћавање воде. Због тога, микро и наноструктурирани TiO_2 на Ti носачу има велику специфичну површину, високу ефикасност сакупљања светлости због већег расипања светлости, висок транспорт електрона који олакшавају наноструктуре и добру адхезију између TiO_2 и титанске подлоге [171]. Могућност поновне употребе TiO_2 у технологији фотокаталитичке оксидације омогућена је његовом добром адхезијом на Ti носачу, што није изводљиво када се TiO_2 користи као суспендовани прах [172].

4.5 Производи фотокаталитичке разградње карбофурана

Из масеног спектра приказаног на слици 43а, установљено је да је пик са ретенционим временом на 11,9 минути, карбофуран. Поред тога, слика 43б приказује масени спектар пика на

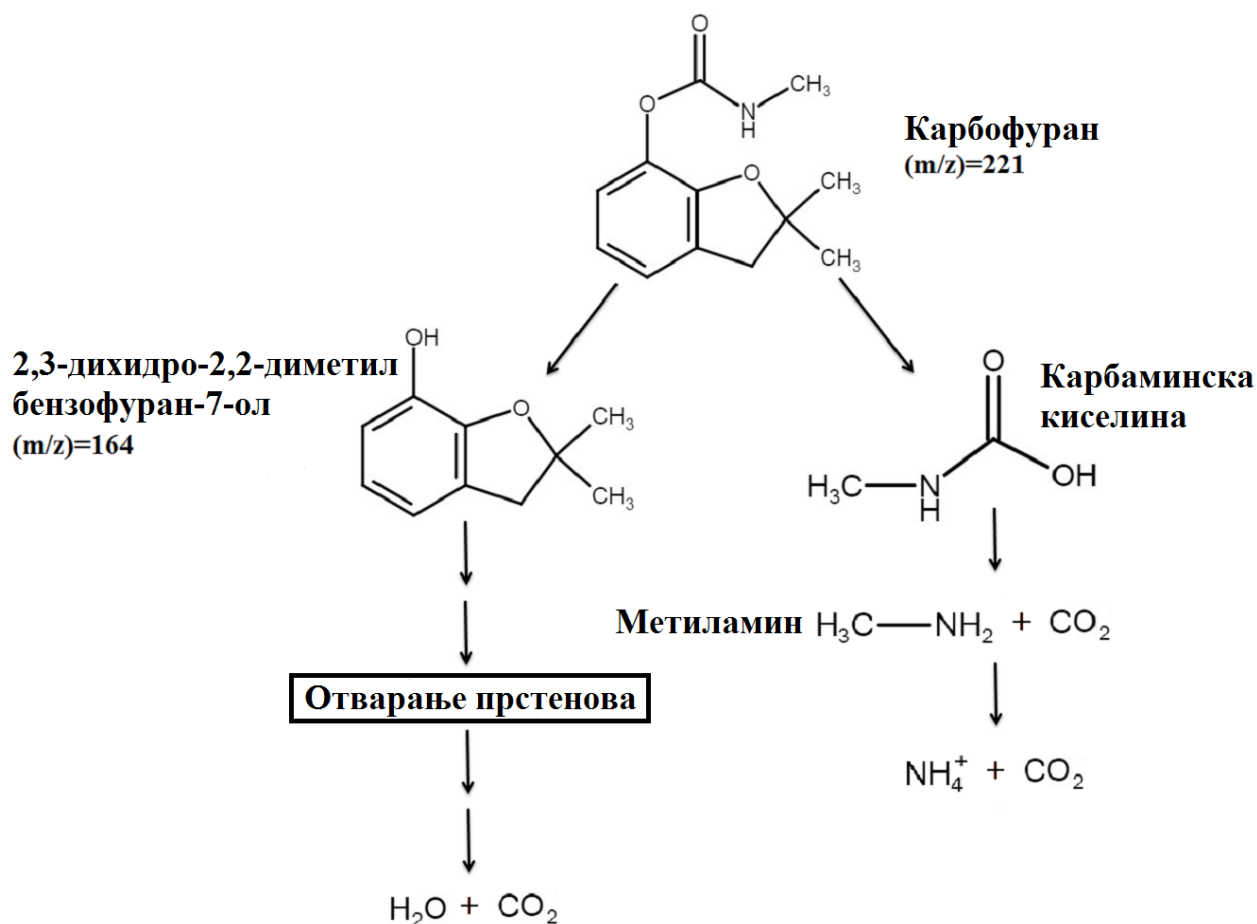
6,7 минути. Након интерпретације, овај пик је приписан карбофуран фенолу (2,3-дихидро-2,2-диметилбензофуран-7-ол). Овај производ је резултат разградње карбаматне групе у карбофурану. Други производи разградње могу постојати у фотокаталитичком систему, али нису откривени вероватно због своје ниске концентрације, ефикасности екстракције и ограничене осетљивости GC-MS технике [150].



Слика 43. Масени спектри за (а) карбофурана и (б) карбофуран фенола.

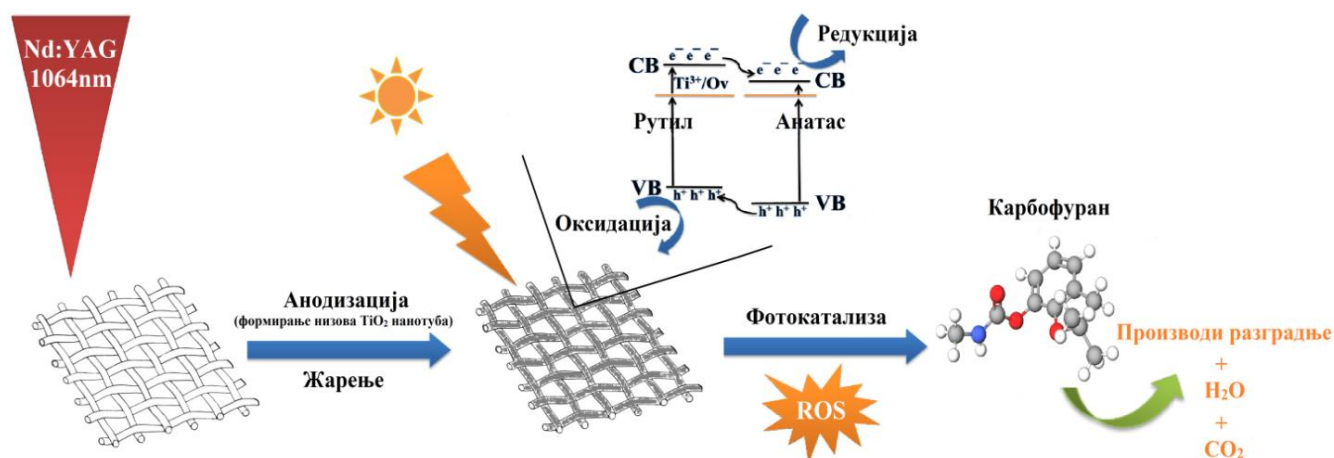
Механизам фотокаталитичке разградње карбофурана приказан је на слици 44. Први корак фотокаталитичке разградње карбофурана у води пролази кроз реакцију хидролизе базе [173]. Карбаматна група се одваја од молекула и настају 2,3-дихидро-2,2-диметилбензофуран-7-ол и карбаминска киселина. Веза С-О карбаматне групе из карбофурана се раскида нападом хидроксил-радикала, што доводи до формирања фенолног анјона и катјона на азоту. Фенолни анјон може да реагује са водом прихватањем протона да би се формирао интермедијер 2,3-

дихидро-2,2-диметилбензофуран-7-ол. Слично томе, катјон такође може да реагује са водом везујући ОН групу и формира нестабилну карбаминску киселину доводећи до даље разградње до метиламина и угљен-диоксида [173]. На основу досадашњих резултата доступних из литературе, очекује се да ће доћи до отварања фурановог и/или бензеновог прстенова, што ће резултирати стварањем додатних производа разградње [22,174].



Слика 44. Предложени пут фотокаталитичке разградње карбофурана у присуству L30TiO_2 .

На основу урађених експримената и добијених резултата, може се шематски приказати целокупна експериментална поставка ради лакшег сагледавања досадашњег дела рада (слика 45).



Слика 45. Шема експерименталне поставке.

4.6 Студија испитивања утицаја параметара у фотокаталитичкој разградњи карбофурана

4.6.1 Реактор за фотокаталитичку разградњу

За студије испитивања фотокаталитичке разградње коришћен је отворени реактор са воденим хлађењем у циљу одржавања константне температуре, као што је претходно приказано на слици 28. Лампа за озрачивање (Osram Ultra-vitalux 300 W, Osram, Munich, Germany) која је симулирала сунчево зрачење држана је на удаљености на око 10 cm од површине узорка. Раствор карбофурана (20 ml) је озрачен након првих 30 минута у мраку да би се постигла равнотежа адсорпције-десорпције. Реакциони раствори узети из реактора за фотокатализу после 30 минута у мраку и након 30, 60, 90, 120 и 150 минута озрачивања у циљу коришћења за даља испитивања (течна хроматографија, спектроскопска анализа, анализа укупног органског угљеника и испитивање токсичности). Интензитет светлости лампе за озрачивање је модификован коришћењем ауто-трансформатора (0–260 V), чији напони од 185 V, 215 V и 235 V одговарају интензитетима светлости од 500, 1100 и 1300 W/m², редом. Модификовани напони су праћени током фотокатализе помоћу аналогног мултиметра (Voltcraft 2010, Wollerau, Germany), док су почетни и коначни интензитети светлости контролисани луксметром (PL-110SM, Voltcraft, Wollerau, Germany) [175].

4.6.2 Модификације експерименталних параметара

У овом делу студије, спроведена је иста процедура у синтези TiO₂ са укупном активном површином од 1, 2, 3 и 4 cm², с тим што је за излазну енергију ласера узета вредност од 30 mJ, која се показала најбољом у синтези најефикаснијег TiO₂ фотокатализатора. Експерименти који су изведени у присуству површина узорака од 1, 2, 3 и 4 cm² и означени су као 1-L-TiO₂, 2-L-TiO₂, 3-L-TiO₂ и 4-L-TiO₂, редом [175].

Примењивост синтетизованих TiO₂ фотокатализатора испитана је у фотокаталитичкој разградњи карбофурана, у функцији активне површине фотокатализатора, почетне

концентрације карбофурана, интензитета светлости и са мешањем или без мешања током фотокаталитичког процеса. Истраживање експерименталних параметара за фотокаталитичку разградњу укључивало је модификацију једног параметра док су остали били константни. Опсеги експерименталних параметара за испитивање кинетике фотокаталитичке разградње карбофурана у функцији активне површине фотокатализатора били су од 1 до 4 cm² (узорци 1-L-TiO₂, 2-L-TiO₂, 3-L-TiO₂ и 4-L-TiO₂), почетне концентрације карбофурана од 2,5, 5, 10 и 15 mg/l, интензитет светлости од 500, 1100 и 1300 W/m². Раствори карбофурана су припремљени коришћењем дејонизоване воде [175].

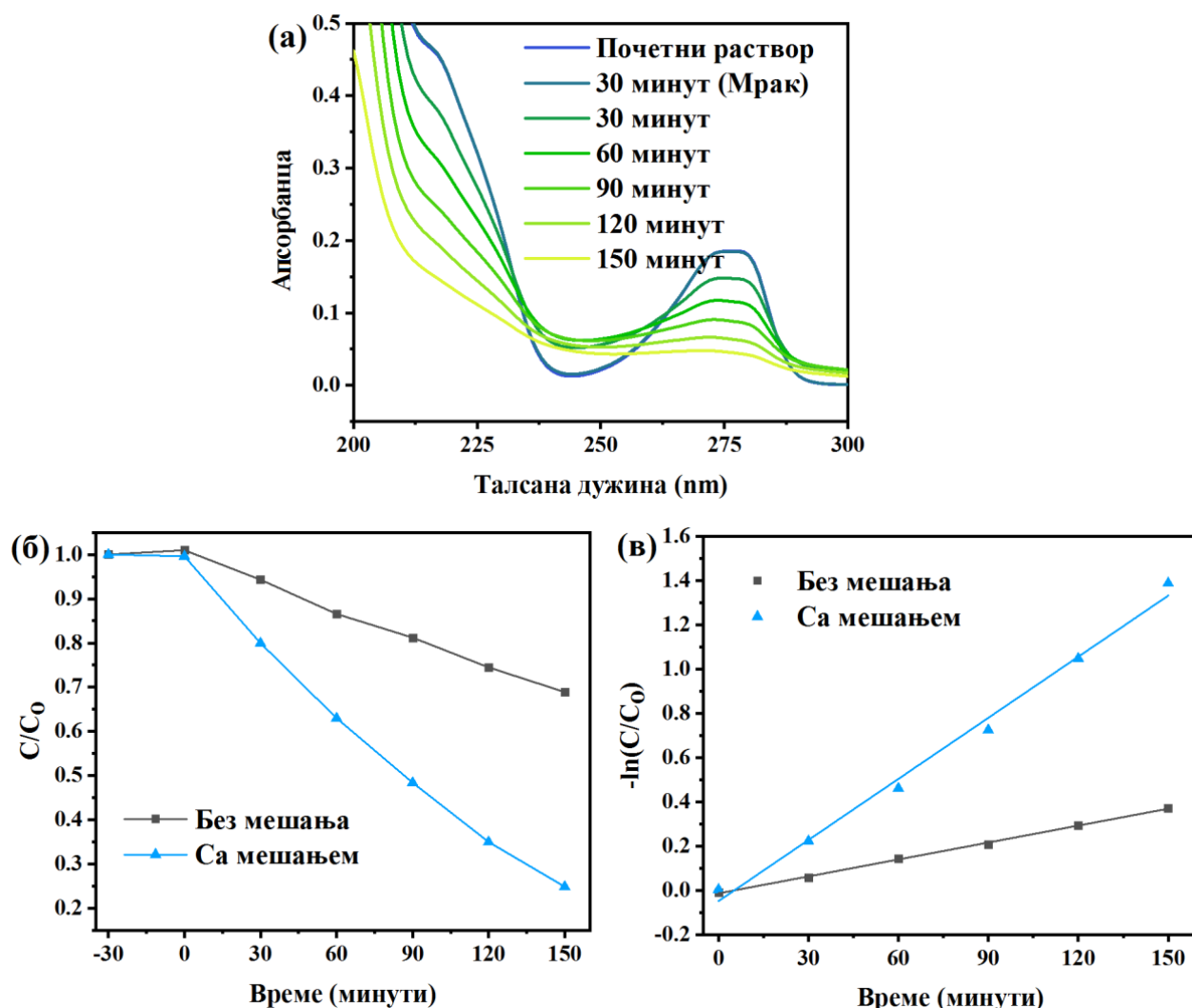
4.6.3 Практична примена, стабилност, поновна употреба и ефекат различитих хватача на перформансе фотокатализатора

За практичну употребу проучавана је применљивост синтетисаног TiO₂ фотокатализатора у разградњи карбофурана у чесменској и речној води. Узорак речне воде узет је из реке Дунав (Винча, Србија). У чесменској и речној води је додата концентрација карбофурана од 15 mg/l пре процеса фотокаталитичке разградње. Стабилност фотокатализатора и могућност поновне употребе су пресудни за његову применљивост. Изведено је пет експеримената фотокаталитичке разградње при pH = 7,0, 15 mg/l и интензитету светлости од 1300 W/m² у циљу тестирања фотокаталитичке стабилности и поновне употребе узорка 4-L-TiO₂. У истраживању примарног механизма који је одговоран за разградњу карбофурана од 15 mg/l током фотокаталитичког процеса са 4-L-TiO₂ и интензитетом светлости од 1300 W/m², праћено је уклањање карбофурана у присуству изопропил-алкохола (ИПА) 5 mM, мравље киселине (МК) 5 mM и гаса азота као хватача •ОН, h⁺ и •O₂⁻, редом [176–178].

4.7 Модификације експерименталних параметара за фотокаталитичку разградњу карбофурана

4.7.1 Утицај мешања

Експеримент је имао за циљ да истражи ефекат мешања (300 о/минут) на фотокаталитичку разградњу карбофурана. Разградња је праћена UV-Vis спектроскопијом (слика 46а).

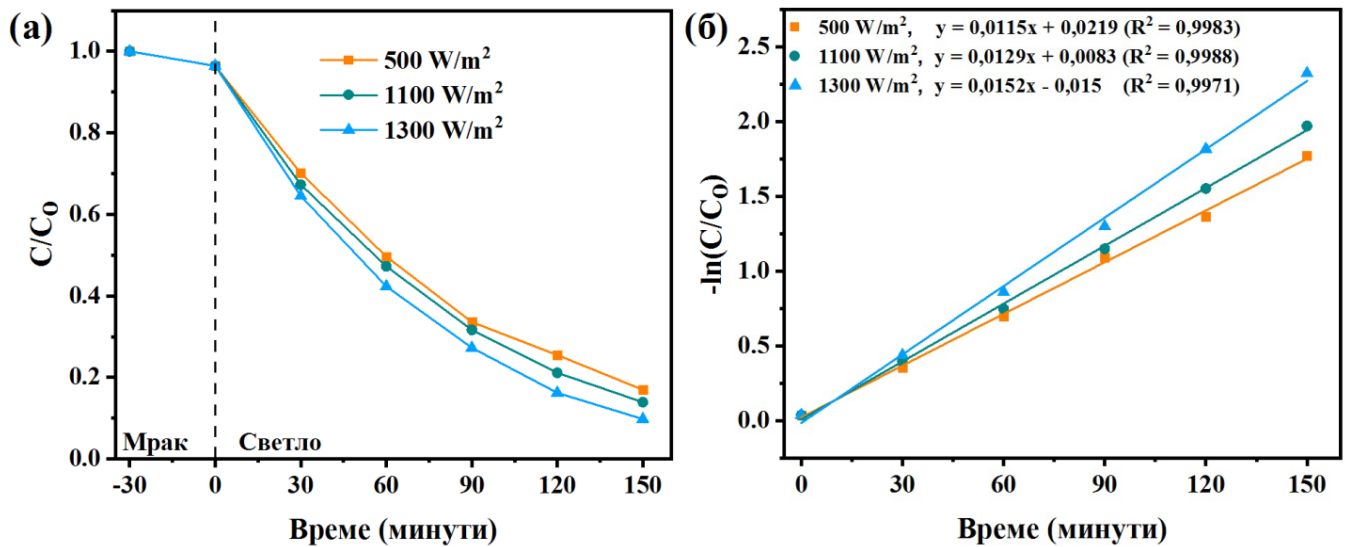


Слика 46. (а) Фотокаталитичка разградња карбофурана уз мешање праћено UV-Vis спектроскопијом. (б) Поређење ефикасности фотокаталитичке разградње и (в) кинетичке константе са и без мешања. Експериментални услови: 4-L-TiO₂, 1300 W/m², 15 mg/l, pH = 7,0.

Слика 46б показује да мешање појачава фотокаталитичку разградњу карбофурана и да је проценат фотокаталитичке разградње са и без мешања једнак 75,1% и 31,1%, редом. Кинетичке константе разградње без и са мешањем (слика 46в) су 0,0025 min⁻¹ ($R^2 = 0,9986$) и 0,0092 min⁻¹ ($R^2 = 0,9919$), редом. Мешање може заправо повећати интеракцију реактивних врста кисеоника са молекулима загађујућих материја. Стога су даљи експерименти укључивали мешање [175].

4.7.2 Утицај интензитета светлости

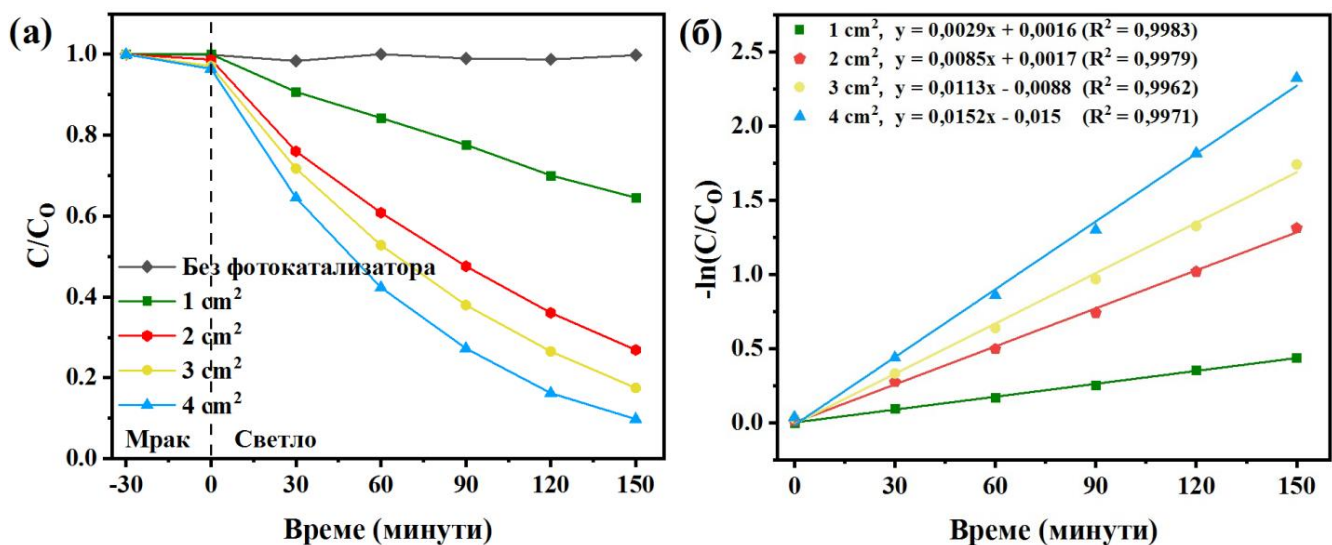
Слика 47а показује да повећање интензитета светлости, тј. достизање већег броја фотона у датом периоду, промовише ефикасност разградње и убрзава фотокаталитичку активност [179]. Повећање интензитета светлости доводи до доступности више енергије потребне за производњу е⁻ и h⁺ као и производњу реактивних врста кисеоника. Ово заузврат, убрзава процес разградње (слика 47а,б) [180]. Због тога је као оптималан, изабран интензитет светлости од 1300 W/m².



Слика 47. (а) Фотокаталитичка разградња карбофурана и (б) кинетичке константе са различитим интензитетима светлости, праћено UPLC-PDA техником.

4.7.3 Утицај активне површине ласерски третираних TiO₂ фотокатализатора

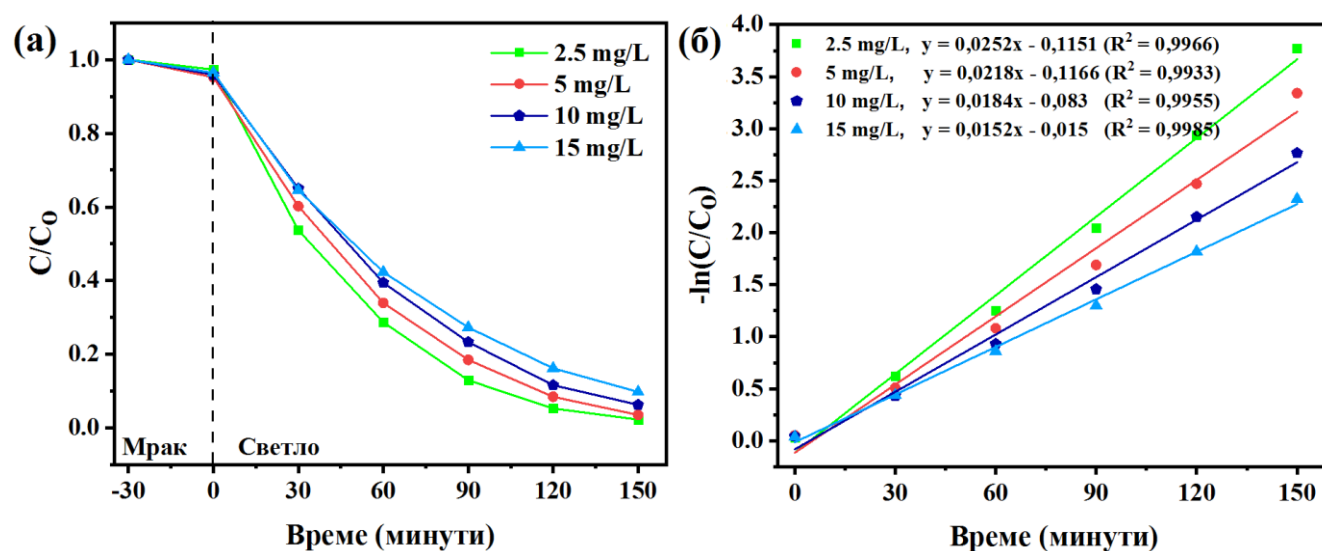
Уопштено, што је већа површина фотокатализатора, активнија места су доступна за интеракције фотокатализатора, генеришући више реактивних врста кисеоника и доводећи до веће стопе разградње. У одсуству фотокатализатора или симулираног сунчевог зрачења, контролни експерименти су показали да је концентрација карбофурана остала константна, што сугерише да је карбофуран веома стабилан и да је разградња сама по себи занемарљива (слика 48а,б) [175].



Слика 48. (а) Фотокаталитичка разградња карбофурана и (б) кинетичке константе са различитим величинама активних површина TiO₂ фотокатализатора, праћено UPLC-PDA техником.

4.7.4 Утицај почетне концентрације карбофурана

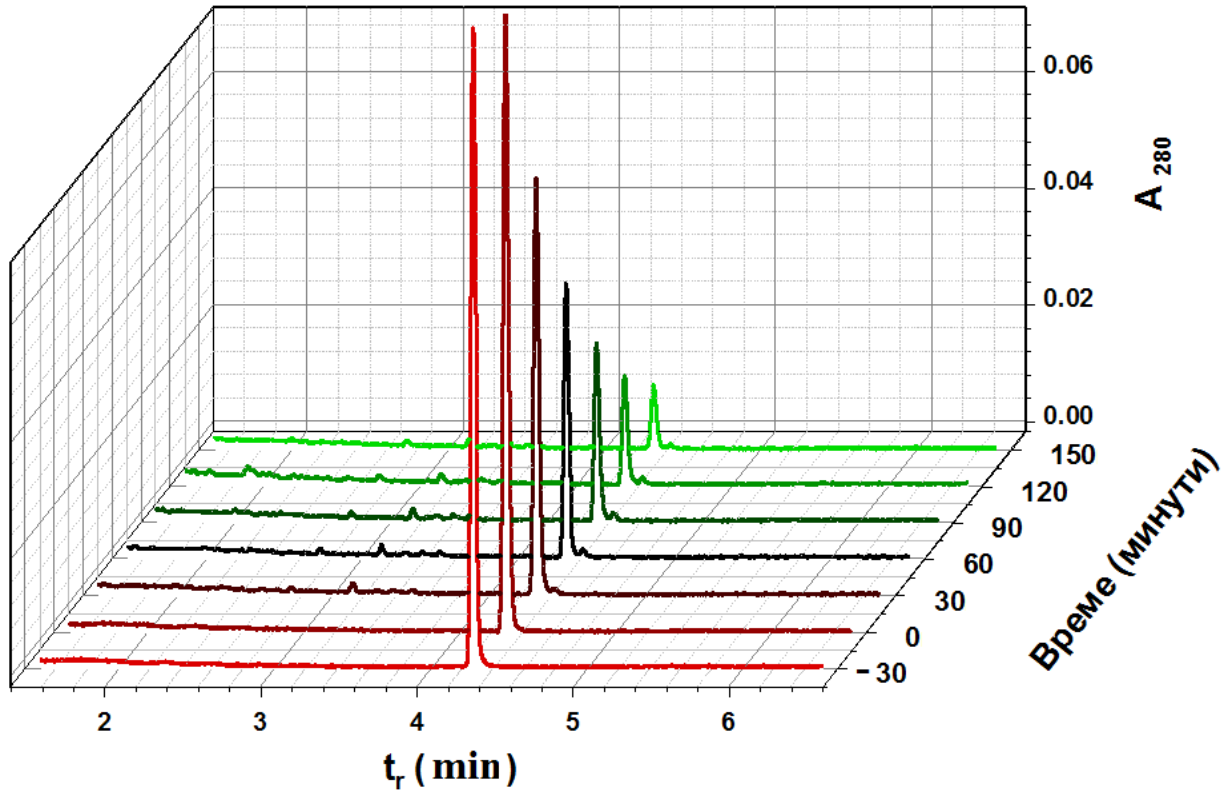
Како се концентрација карбофурана повећала, ефикасност фотокаталитичке разградње се смањила (слика 49а). Разградња карбофурана била је највећа при 2,5 mg/l, а најнижа при 15 mg/l (слика 49б) [175]. Добро је познато да већа почетна концентрација загађујуће материје доводи до његове прекомерне адсорпције на површини фотокатализатора, спречавајући активацију фотокатализатора [181].



Слика 49. (а) Фотокаталитичка разградња карбофурана и (б) кинетичке константе са различитом почетном концентрацијом карбофурана, праћено UPLC-PDA техником.

Као резултат тога, недовољно стварање реактивних врста кисеоника током зрачења смањује ефикасност фотокаталитичке разградње загађујуће материје [182,183]. Може се закључити да присуство веће концентрације карбофурана у раствору може смањити брзину фотокаталитичке реакције и константе.

Слика 50 приказује хроматограме почетних раствора карбофурана (30 минута пре и 0 минут) и реакционих раствора карбофурана узетих из реактора за фотокаталитичку разградњу након 30 - 150 минута озрачивања, добијеним мерењем помоћу UPLC-PDA технике [175].

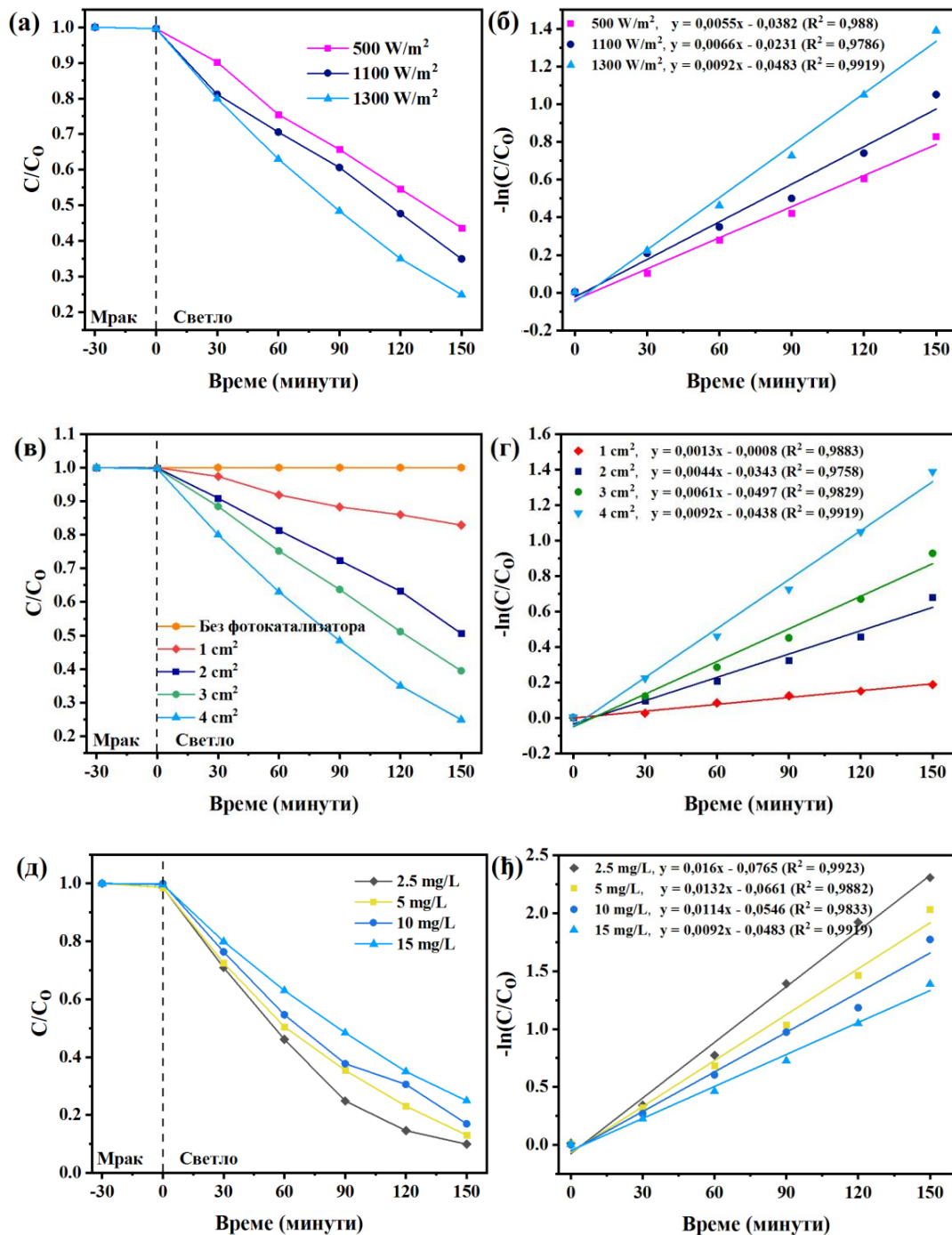


Слика 50. Фотокаталитичка разградња карбофурана праћена UPLC-PDA техником. Експериментални услови: 4-L-TiO₂, 1300 W/m², 15 mg/l, pH = 7,0.

Табела 7. Разградња карбофурана у зависности од експерименталних параметара.

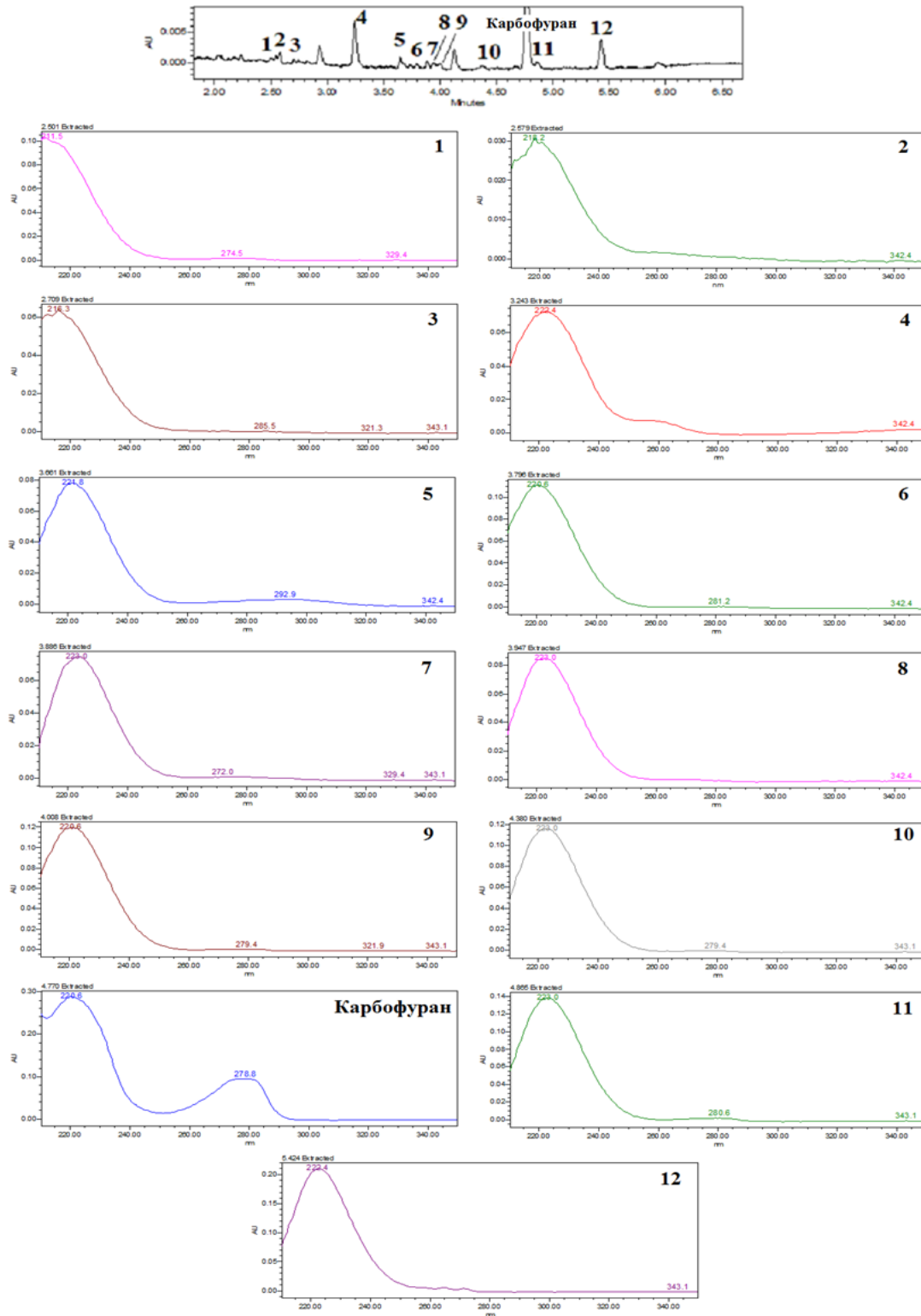
Константни параметри	Промењени параметри	Разградња карбофурана (%)	
		UPLC-PDA	UV-Vis
Концентрација 15 mg/l, Површина фотокатализатора 4 cm ²	Интензитет светлости (W/m ²)		
	1300	90,3	75,1
	1100	86,1	65,1
	500	83,1	56,3
Концентрација 15 mg/l, Интензитет светлости 1300 W/m ²	Површина фотокатализатора (cm ²)		
	4	90,3	75,1
	3	82,5	60,6
	2	73,2	49,4
	1	35,5	17,2
Површина фотокатализатора 4 cm ² , Интензитет светлости 1300 W/m ²	Концентрација (mg/l)		
	15	90,3	75,1
	10	93,7	83,1
	5	96,5	86,9
	2,5	97,8	90,1

Табела 7 садржи проценте разградње карбофурана одређене на основу хроматографских и спектроскопских података за различите експерименталне параметре. UV-Vis спектроскопија доводи до сличних закључака када се испитује утицај промена у радним параметрима (слика 51а-ђ), са уочљивијим разликама између различитих вредности параметара приказаних у табели 7 [175].



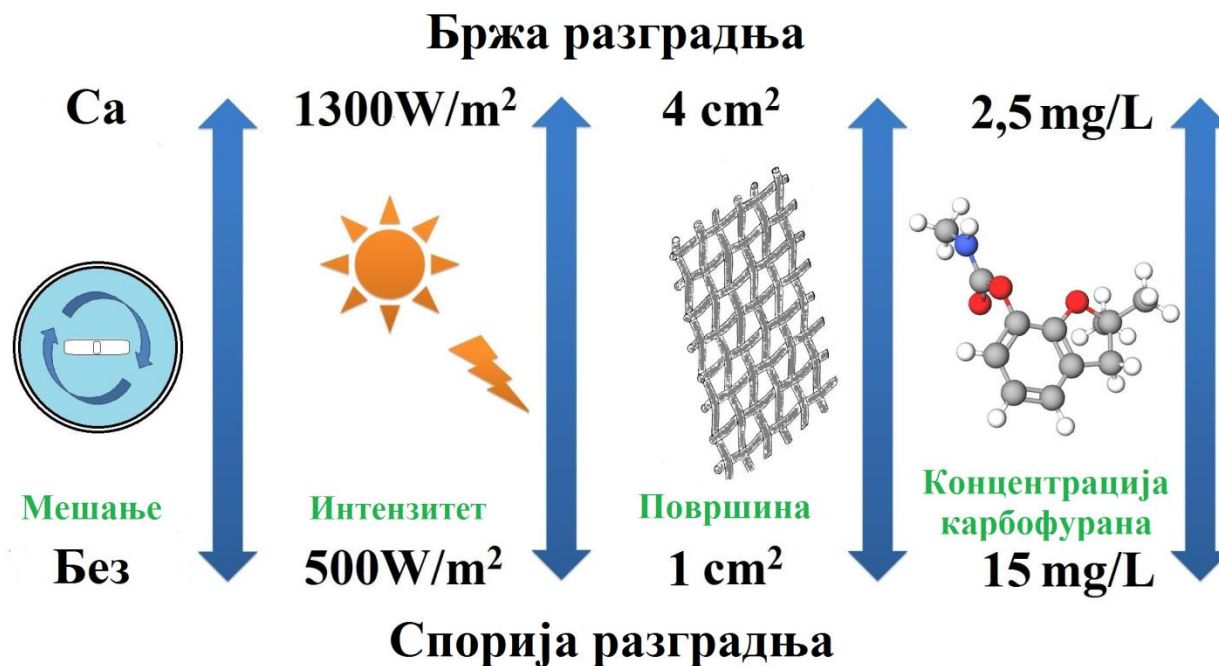
Слика 51. Фотокаталитичка разградња карбофурана и кинетичке константе са различитим: (а, б) интензитетима светлости, (в, г) величинама активних површина TiO₂ фотокатализатора, (д, ђ) почетним концентрацијама карбофурана, праћено UV-Vis техником.

Ово се може приписати присуству производа разградње карбофурана, који доприносе укупном забележеном спектру апсорпције раствора заједно са матичним једињењем (слика 52) [175].



Слика 52. 2Д хроматограм на 280 nm и PDA спектри компоненти из реакционог раствора узетих из реактора после 90 минута озрачивања (реакциони раствор је концентрован пре анализе).

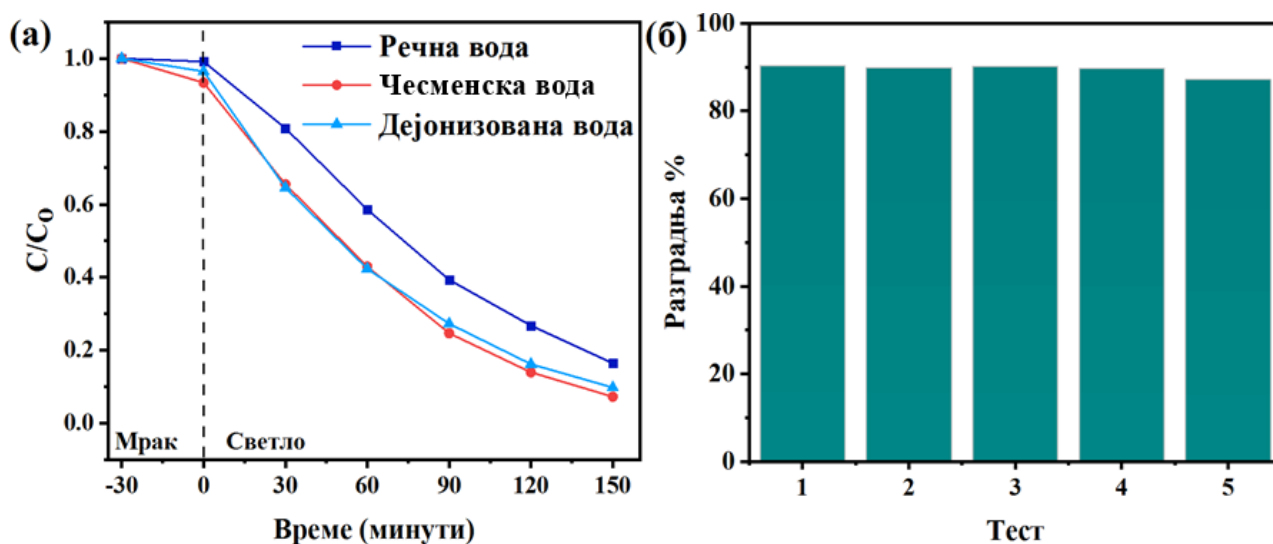
На основу урађених експримената и добијених резултата из другог дела рада, добијени закључци се могу шематски приказати ради лакшег сагледавања (слика 53).



Слика 53. Шематски приказ добијених експерименталних резултата.

4.8 Практична примена, стабилност, поновна употреба

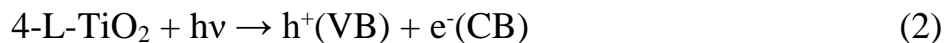
Слика 54а приказује степен разградње карбофурана у дејонизованој води ($\text{pH} = 7,0$), чесменској води ($\text{pH} = 7,5$) и речној води ($\text{pH} = 7,9$). Разградња 15 mg/l карбофурана у узорцима чесменске и дејонизоване воде при истим експерименталним параметрима (4-L-TiO_2 и интензитет светлости од 1300 W/m^2) је слична, односно $92,7\%$ и $90,3\%$. Степен разградње од 15 mg/l карбофурана у речној води је једнак $83,5\%$ [175]. Пошто је нижи него код чесменске и дејонизоване воде, ово може указивати на отежану активност 4-L-TiO_2 фотокатализатора, што може бити последица сложеније природе органске материје или неорганских јона, како је раније објављено [184,185]. Фотокаталитичка активност се смањује са $90,3\%$ на $87,2\%$ након петог теста. Ови тестови су спроведени након што је синтетисани фотокатализатор остављен 30 минута у мраку за сваки циклус при истим експерименталним параметрима (4-L-TiO_2 , интензитет светлости од 1300 W/m^2 , 15 mg/l карбофурана и $\text{pH} = 7,0$). После сваког теста, 4-L-TiO_2 је очишћен потапањем у чистој води током 30 минута, а затим осушен на собној температури. За фотокаталитичку разградњу карбофурана, 4-L-TiO_2 је стабилан и поново употребљив због своје високе ефикасности током фотокаталитичке разградње (слика 54б) [175].

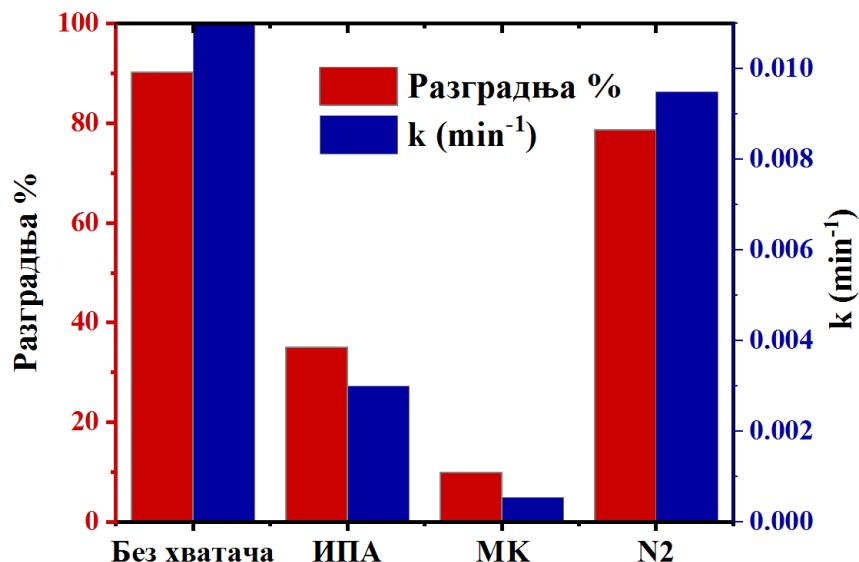


Слика 54. (а) Фотокаталитичка разградња карбофурана у дејонизованој, чесменској и речној води, (б) експерименти поновне употребе.

4.9 Утицај хватача на стопе ефикасности ласерски третираног TiO_2 фотокатализатора

Додавање сваког од три агенса (ИПА, МК и N_2) смањило је стопе ефикасности разградње карбофурана са 90,3% на 35,1% ($0,003 \text{ min}^{-1}$), 9,9% ($5,36 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), и 78,7% ($0,0095 \text{ min}^{-1}$), редом. Додавање изопропил алкохола и N_2 почетном раствору карбофурана инхибира његову фотокаталитичку разградњу, што указује да $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{O}_2^-$ делимично, односно скромно доприносе у разградњи карбофурана. У случају додавања мравље киселине, ефикасност разградње је изузетно смањена, што указује да су позитивно наелектрисане шупљине примарна оксидативна врста у фотокаталитичкој разградњи карбофурана (слика 55) [175]. Под симулираним сунчевим зрачењем, проводна зона генерише електрон побуђивањем електрона из валентне зоне, који формира позитивно наелектрисану шупљину (једначина 2), оксидујући H_2O на површини да би произвео хидроксилни радикал ($\bullet\text{OH}$) (једначина 3), док се молекуларни кисеоник адсорбује на површини, хватајући електроне у проводној зони и производећи супероксидни ањонски радикал реакцијом редукције (једначина 4) [186]. Рекомбинација електрон-шупљина је смањена услед присуства Vo-Ti^{3+} услед чега долази до побољшања транспорта електрона и стварања потенцијала поднивоа испод проводне зоне 4-L- TiO_2 [150]. Дакле, позитивно наелектрисане шупљине, хидроксилни и супероксидни радикали учествују у фотокаталитичкој разградњи (једначина 5).

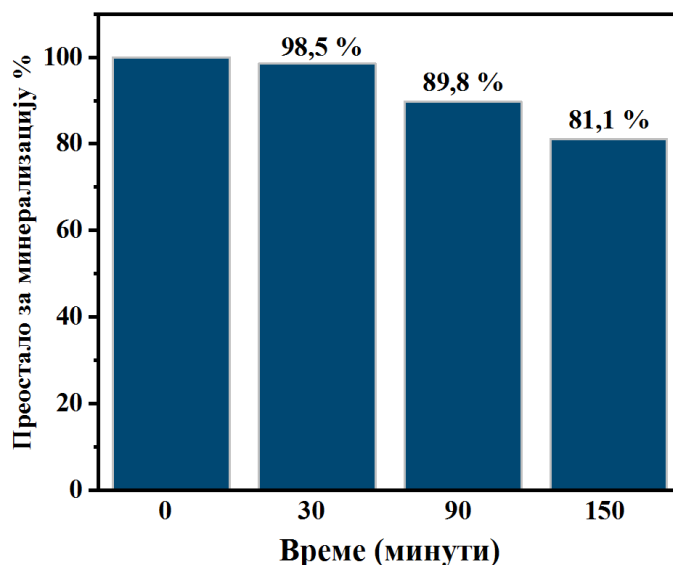




Слика 55. Ефекти различитих хватача на фотокаталитичку разградњу карбофурана и њихове вредности кинетичке константе.

4.10 Минерализација карбофурана

Слика 56 приказује резултате минерализације карбофурана. Као што је раније наведено, фотокаталитички процес је разградио 90,3% карбофурана за 150 минута и минерализовао 18,9%. Производња једноставнијих органских интермедијера током разградње карбофурана може објаснити његову спорију минерализацију у односу на разградњу. Диспаритет између брзина разградње и минерализације показује да интермедијери разградње карбофурана остају у раствору и да се преосталих 81,1% могу минерализовати продужавањем времена самог процеса [175].



Слика 56. Минерализација раствора карбофурана. Експериментални услови: 4-L-TiO₂, 1300 W/m², 15 mg/l, pH = 7,0.

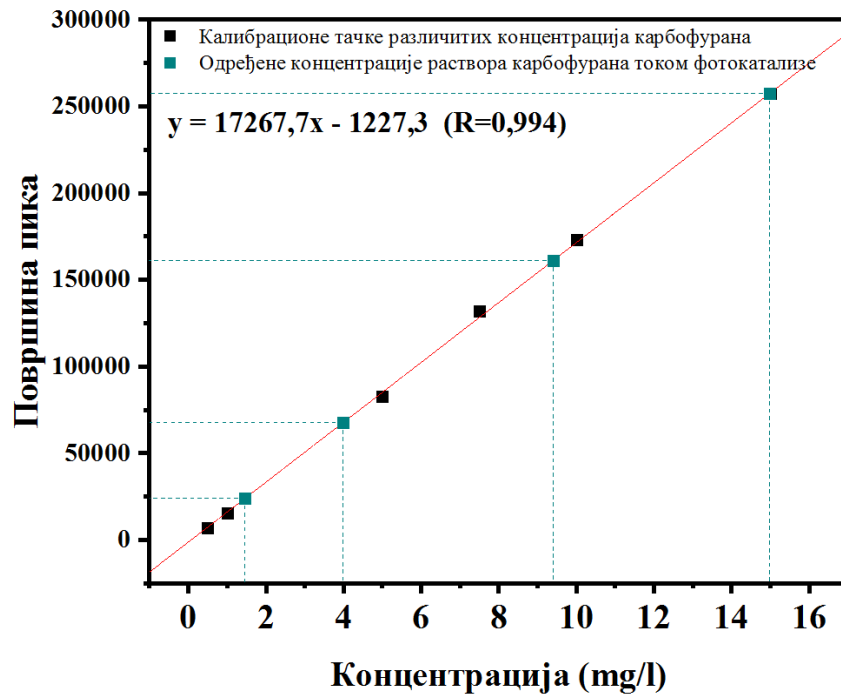
Према овој и претходним студијама, добро усклађене, уређене и модификоване TiO_2 наноструктуре могу побољшати апсорпцију светлости и одвајање наелектрисања, побољшавајући фотокаталитичку активност. Табела 8 даје преглед и упоређује наноструктуре TiO_2 на Ti подлогама за фотокаталитичку разградњу загађујућих материја.

Табела 8. Фотокаталитичка разградња различитих загађујућих материја са TiO_2 наноструктурама формираним на Ti подлогама.

Подлога/Површина	Загађујућа материја/Концентрација	Разградња	Извор зрачења	Реф.	
TiO_2 (Ti фолија)	Баријера Наноцеви Мешовито/ 1 cm^2	Наночестице полистирена/ 0.9% w/v	16,2% 19,7% 23,5%	50 h/UV светло, 0.021 mW/cm^2	[53]
TiO_2 (Ti фолија)	Наноцеви/ 1 cm^2	Родамин Б/ $10 \mu\text{M}$ Бисфенол А/ $50 \mu\text{M}$	88% 36%	300 min/UV-A светло, 2 mW/cm^2	[187]
TiO_2 (Ti мрежица)	Наноцеви/ 6.25 cm^2	Толуен/ 10 ppm	90%	30 min/UV-A светло 15W	[188]
TiO_2 (Ti фолија)	Наноцеви/ 3 cm^2	Метил оранж/ 16.4 mg/L	97,29%	240 min/Хе лампа 10 mW/cm^2	[189]
TiO_2 (Ti мрежица)	Наноцеви/ 6.75 cm^2	Хлорамфеникол/ 10 mg/L	91%	120 min/Хе лампа 300 W/Видљиви део спектра	[170]
TiO_2 (Ti мрежица)	Наноцеви/ 4 cm^2	Карбофуран/ 15 mg/L	90,3%	150 min/Симулација сунчевог зрачења 300 W, 1300 W/m^2	Ова студија

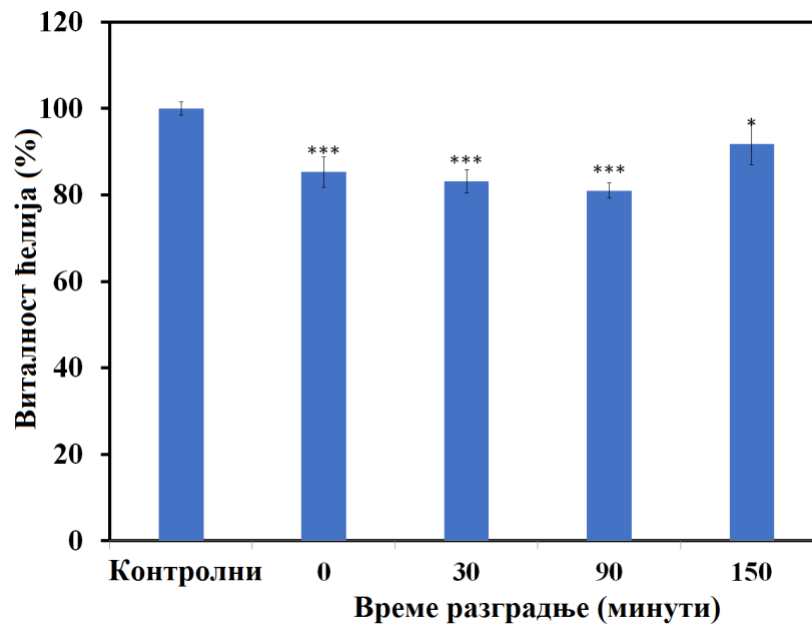
4.11 Утицај фотокаталитичког третмана карбофурана на цитотоксичност и фитотоксичност

У тестовима цитотоксичности и фитотоксичности коришћен је фотокаталитички третиран 30% раствор карбофурана од 15 mg/l под следећим параметрима: 4-L- TiO_2 , интензитет светлости 1300 W/m^2 и мешање. Испитивања токсичности су обављена на 0, 30, 90 и 150 минута, са концентрацијама карбофурана од 15, 9,4, 4,0 и $1,5 \text{ mg/l}$ у реакционим растворима, редом. Ради лакшег поређења и анализе, узорци узети у различитим временским интервалима су квантификовани помоћу UPLC-PDA технике и направљена је калибрациона крива за карбофуран (слика 57). За конструисање калибрационе криве направљене су концентрације карбофурана у води у вредности од 0,5, 1, 5, 7,5, 10 и 15 mg/l [175].



Слика 57. Калибрациона крива за карбофуран и одређене концентрације раствора карбофурана током фотокаталитичког процеса. Експериментални услови: 4-L-TiO₂, 1300 W/m², 15 mg/l, pH = 7,0.

Тест цитотоксичности



Слика 58. Виталност ћелија након 24 h третмана са карбофураном и његовим производима разградње после 0, 30, 90 и 150 минута. Резултати су представљени као релативне вредности у односу на контролни. Значајна разлика означена као *p < 0,05, ***p < 0,001.

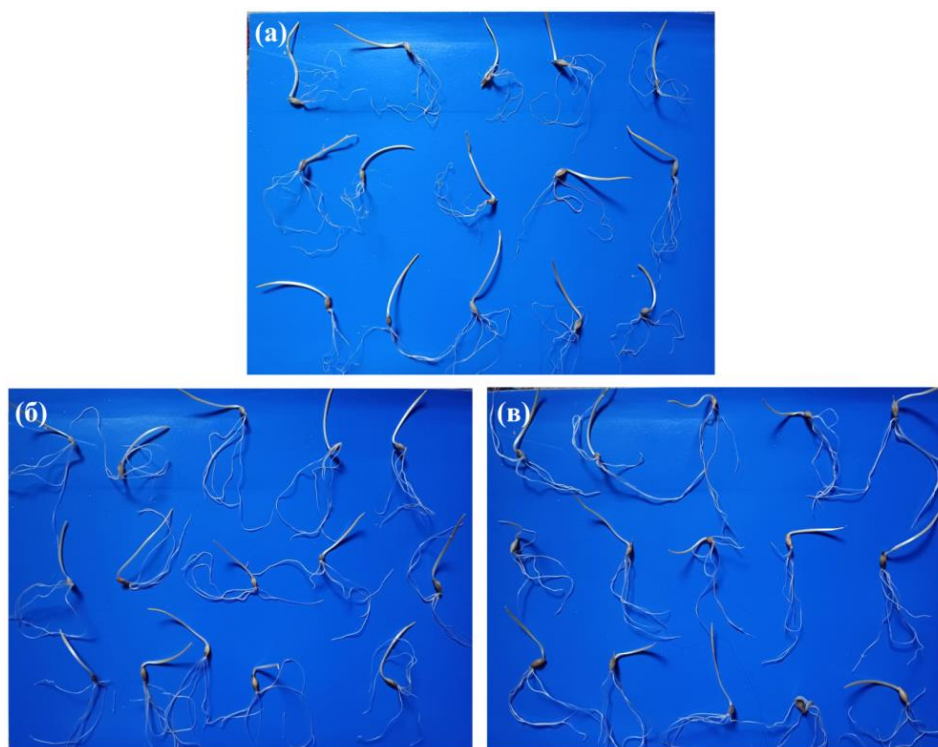
Слика 58 показује цитотоксичност свежег раствора карбофурана (15 mg/l) и третираног раствора у различитим временским интервалима раствора карбофурана узетих из фотокаталитичког реактора након различитих времена озрачивања. Слика 58 показује да је карбофуран цитотоксичан, пошто је виталност ћелија смањена са 100% (контрола) на 85,3%, 83,1% и 80,9% када су ћелије биле изложене свежим растворима узоркованим на 0, 30 и 90 минута, редом [175]. Ово се може приписати формирању интермедијера карбофурана као што су 3-хидроксикарбофуран, 3-кетокарбофуран и других са токсичним активним деловима са различитим или истим начином деловања као карбофуран [144,146,147,190,191].

Упркос ефикасној разградњи карбофурана (90,3%) на крају фотокаталитичког третмана цитотоксичност остаје (вијабилност ћелије 91,7%), иако у мањој мери, што указује да се молекули карбофурана разлажу на мање цитотоксичне крајње производе [175].

Тестови фитотоксичности

Фитотоксичност испитиваних узорка је процењена на основу индекса клијавости (GI). Према критеријумима, узорци са GI између 25% и 65% указују на фитотоксичност, они са GI вишим од 65% указују на нефитотоксичност, а они са GI вишим од 101% указују на фитостимулативно дејство [160].

Контролни узорак као и утицај раствора карбофурана пре и после фотокаталитичког третмана на клијање и раст корена јечма приказани су на слици 59а-в [192].



Слика 59. Семе јечма (*Hordeum vulgare L.*) третирано (а) дестилованом водом (контролни), (б) растворима на 0 минуто, и (в) на 150 минуто.

Овај део испитивања клијавости је спроведен са неразблаженим растворима карбофурана узетим на почетку и на крају фотокаталитичког процеса, како би се испитала погодност коришћења семена јечма у тесту фитотоксичности.

Тест фитотоксичности са семеном јечма није показао статистички значајног ефекта, с обзиром да резултати индекса клијавости (GI) семена јечма показују нефитотоксичност, односно проценат клијавости износи 106,37% и 92,71% за узорке пре и после фотокаталитичког процеса [192].

Упоредна испитивања су показала да је издужење корена код садница третираних узорцима раствора на нултом минути ($7,01 \pm 0,16$ cm) (слика 59б) и на 150 минути ($6,11 \pm 0,26$ cm) (слика 59в) фотокаталитичког процеса незнатно различита као и у контролном узорку ($6,59 \pm 0,22$ cm) (слика 59а) [192].

Табела 9. Параметри фитотоксичности за семе јечма (*Hordeum vulgare L.*) на почетку и крају фотокаталитичког третмана карбофурана.

	Укупна просечна дужина корена [cm] ± СД	RGV (%)	RLV (%)	GI (%)
Контролни*	6,59±0,22	100,00	100,00	100,00
0 минут	7,01±0,16	100,00	106,37	106,37
150 минут	6,11±0,26	100,00	92,71	92,71
*Дестилована вода				

Очекивања су била да би на смањење клијања семена могли утицати производи разградње карбофурана који настају током процеса фотокатализе. Међутим, до тога није дошло, с обзиром да је просечна дужина корена након обраде података била незнатно различита у поређењу са дужином корена у контролном узорку [192]. Такође, треба напоменути да семе јечма може показати толеранцију на органске загађујуће материје, а самим тим и своју непогодност за испитивање фитотоксичности. Ово се такође може објаснити и чињеницом да се различите биљне врсте могу различито понашати у процени токсичности [193].

Како би се додатно осигурало уверење у успешност фотокаталитичког процеса, тест клијавости је такође спроведен коришћењем семена пшенице.

Табела 10. Параметри фитотоксичности за семе пшенице (*T. aestivum*) током фотокаталитичког третмана карбофурана.

	Укупна просечна дужина корена [cm] ± СД	RGV (%)	RLV (%)	GI (%)
Контролни*	1,32±0,43	100,00	100,00	100,00
0 минут	2,39±0,32	53,33	181,04	96,56
30 минут	1,02±0,33	60,00	77,08	46,25
90 минут	0,66±0,23	26,67	50,27	13,41
150 минут	0,69±0,23	26,67	52,17	13,91
*Дестилована вода				

Тестови фитотоксичности са семеном пшенице су открили да се токсичност узорака повећава са дужим временима разградње. На нултом минути, индекс клијавости (GI) од 96,56% указује да узорак није фитотоксичан, са релативном вредношћу дужине корена (RLV) од 181,04% што указује на значајан раст корена у поређењу са контролним. Међутим, како се време разградње повећавало, фитотоксични ефекти су постајали све израженији. Након 30 минута, GI се смањило на 46,25%, што указује на фитотоксичност, са RLV од 77,08%, што показује смањени раст корена. Након 90 минута, GI је даље пао на 13,41%, што указује на високу фитотоксичност, са RLV од 50,27%, што показује значајну инхибицију раста корена. На 150 минут, GI је остао низак на 13,91%, што такође указује на високу фитотоксичност, са RLV од 52,17%, показујући сличну инхибицију као узорак од 90 минута. Ови резултати сугеришу да су производи разградње формирану током дужег времена третмана токсичнији за раст биљака [175].

Комбиновани резултати тестова фитотоксичности (слика 58) и фитотоксичности на семену пшенице (табела 10) указују на сложену везу између разградње карбофурана и његове резултујуће токсичности. Док фотокаталитички третман ефикасно смањује укупну концентрацију карбофурана и његову акутну фитотоксичност, формирање међупродукта разградње значајно повећава фитотоксичност током времена, који поседују токсичне активне делове и одржавају исти начин деловања као матично једињење, доприносећи уоченим фитотоксичним ефектима [175].

Повећана фитотоксичност са дужим временима разградње наглашава важност не само смањења концентрације циљане загађујуће материје, већ и обезбеђивања да се међупроизводи довољно разлажу на нетоксичне крајње производе. Иако фотокаталитички процес значајно смањује акутну фитотоксичност, преостала токсичност од интермедијарних једињења указује на потребу за продуженим трајањем третмана или додатним корацима санације да би се у потпуности неутралисали штетни ефекти [175]. На пример, Лопез-Алварез (Lopez-Alvarez) и сарадници открили су да су производи разградње карбофурана задржали око 30% токсичности

(тестирано на бактеријама *Vibrio fischeri*) након 150 минута фотокаталитичке разградње, која је опала на више од 80% смањења токсичности до краја третмана након 320 минута [146].

Неслагање између стопа разградње и минерализације у нашој студији указује на то да, иако се карбофуран разлаже на једноставнија једињења, ови интермедијери нису у потпуности минерализовани у нетоксичне крајње производе у оквиру проучаваног временског оквира. Ови налази наглашавају потребу за свеобухватним токсиколошким проценама када се примењују напредни оксидациони процеси за разградњу загађујућих материја. Није довољно проценити ефикасност напредних оксидационих процеса само на основу уклањања матичне супстанце. Разумевање профила токсичности међупроизвода је кључно да би се осигурало да процес третмана ненамерно не доводи до нових опасности по животну средину [175].

5. Закључак

У оквиру ове дисертације испитивана је могућност коришћења Nd:YAG пикосекундног импулсног ласерског зрачења, радне таласне дужине 1064 nm са две различите излазне енергије и са електрохемијском анодизацијом, као и њихов утицај на фотокаталитичка својства TiO₂. Низови TiO₂ наноцеви су успешно синтетисани поступком електрохемијске анодизације у два корака на неласерски и ласерски третираним мрежицама од титана, након чега је уследило термичко жарење да би се осигурала кристализација. FESEM резултати су показали да узорци TiO₂ који су третираны ласером имају различите морфологије низова наноцеви/наноструктура, које се могу приписати Гаусовом профилу пикосекундног импулсног ласерског озрачивања. Раман и XRD анализе су потврдиле присуство фазе анатас-рутил. Анализа XPS спектра даље потврђује да врсте Ti³⁺ постоје у ласерски третираним узорцима у облику стања ваканције кисеоника-Ti³⁺. Фотолуминесцентна спектроскопија показала је смањен интензитет фотолуминесценције ласерски третираног узорка, указујући на смањену рекомбинацију побуђених парова електрон-шупљина. Са синергетским утицајима фазног споја и Vo-Ti³⁺, ласерски третираны узорци TiO₂ показали су већу стопу фотокаталитичке разградње карбофурана, која је износила 71,4% за узорак L15TiO₂ и 85,1% за узорак L30TiO₂ у односу на ласерски нетретиран узорак TiO₂ (54,8%), при чему је ласерски третиран узорак (L30TiO₂) показао стабилност и поновљивост током четири циклуса разградње. Ови резултати указују да се процес фотокатализе може побољшати модификовањем TiO₂ низова наноцеви/наноструктура увођењем Vo-Ti³⁺ у његову структуру претходном применом пикосекундног импулсног ласерског озрачивања. Показано је да се фотокаталитичка разградња карбофурана може описати реакцијом првог реда, при чему се у почетку гради 2,3-дихидро-2,2-диметилбензофуран-7-ол, који затим реагује да би формирао друге производе разградње.

У студији је такође испитан утицај различитих параметара, као што су укупна активна површина ласерски третираног TiO₂ фотокатализатора, ефекат мешања, интензитет светлости симулираног сунчевог зрачења и почетне концентрације карбофурана на фотокаталитичку разградњу карбофурана. Утицај наведених параметара истражен је аналитичким техникама (UPLC-PDA и UV-Vis). Фотокаталитичка разградња карбофурана је појачана повећањем активне површине фотокатализатора TiO₂, интензитетом светлости и увођењем мешања током самог процеса, али се смањује са повећањем почетне концентрације поменуте загађујуће материје. Кључни резултати су показали највећу разградњу од 90,3% за 15 mg/l карбофурана при интензитету светлости од 1300 W/m² и активној површини фотокатализатора TiO₂ од 4 cm² уз мешање након 150 минута под симулираним сунчевим зрачењем (оптимални параметри). Синтетисани TiO₂ фотокатализатор се такође показао као добро решење у практичној примени приликом третмана контаминираних карбофураном речне и чесменске воде. Сам фотокатализатор је поново показао добру стабилност и поновљивост током четири циклуса фотокаталитичке разградње под истим условима. Експерименти са хватачима су показали да је фотокаталитичка разградња карбофурана углавном узрокована присуством позитивних шупљина, затим хидроксилним радикалима и анјонима супероксидних радикала.

Студије токсичности су спроведене да би се верификовала ефикасност разградње под оптималним параметрима. Резултати тестова су показали комплексну токсичност током разградње карбофурана. Показало се да цитотоксичност у почетку расте током процеса фотокалитичке разградње, а затим опада, док се фитотоксичност са временом повећавала када је тест примењен на семену пшенице. Тест фитотоксичности са семеном јечма се није показао погодним за испитивање токсичности производа добијених фотокалитичком разградњом карбофурана, из чега се може закључити да се на процену ефикасности фотокалитичке разградње мора тестирати више различитих врста семена биљки у поменутом тесту. На овај начин би се обезбедила сигурност у успешност процеса, тако да сам третман ненамерно не доводи до нове опасности по животну средину. Из свега наведеног се може извести један од главних закључака, да се ефикасност напредних оксидационих процеса у елиминисању токсичних једињења треба проценити заједно са анализом токсиколошке процене. Одређивање ефикасности напредних оксидационих процеса само на основу процента разградње циљног једињења је недовољно и потенцијално обмањујуће.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су показала да се алтернативна метода, заснована на иновативним ласерским и нано технологијама, може успешно користити за синтезу ефикасног фотокализатора који би могао имати примену у третману пречишћавања вода. Са друге стране, имајући у виду да је један од највећих интереса савременог доба што већа употреба обновљивих извора енергије, са еколошког и економског аспекта, студија отвара смерницу за наставак истраживања у коришћењу природне сунчеве светлости за фотокалитички процес.

6. Литература

- [1] J.X. Yeoh, S.N.A. Siti Nurul, F. Syukri, M. Koyama, M. Nourouzi Mobarekeh, Comparison between Conventional Treatment Processes and Advanced Oxidation Processes in Treating Slaughterhouse Wastewater: A Review, *Water*. 14 (2022) 3778. doi:10.3390/w14223778
- [2] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 145–155. doi:10.1007/s10311-018-0785-9
- [3] S.C. Ameta, Introduction, *Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat. Emerg. Green Chem. Technol.* (2018) 1–12. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2
- [4] Z.Z. Fardin Sadeghfar, Mehrorang Ghaedi, Advanced oxidation, *Interface Sci. Technol.* 32 (2021) 225–324. doi:10.1016/B978-0-12-818806-4.00001-2
- [5] T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 247–262. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001
- [6] R.A.A. Nawal Madkhali, Cheera Prasad, K. Malkappa, Hyeong Yeol Choi, V. Govinda, Indra Bahadur, Recent update on photocatalytic degradation of pollutants in waste water using TiO₂-based heterostructured materials, *Results Eng.* 17 (2023) 100920. doi:10.1016/j.rineng.2023.100920
- [7] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J. Clean. Prod.* 268 (2020) 121725. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121725
- [8] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–26. doi:10.1002/adma.201901997
- [9] A. Arenas-Hernandez, C. Zuñiga Islas, M. Moreno, W. Calleja Arriaga, J.C. Mendoza-Cervantes, N. Carlos, C.R. Ascencio-Hurtado, A. Heredia Jiménez, Study of Oxygen Vacancies in TiO₂ Nanostructures and Their Relationship with Photocatalytic Activity, *Appl. Sci.* 12 (2022) 3690. doi:10.3390/app12073690
- [10] I.D. Vukoje, T.D. Tomašević-Ilić, A.R. Zarubica, S. Dimitrijević, M.D. Budimir, M.R. Vranješ, Z. V. Šaponjić, J.M. Nedeljković, Silver film on nanocrystalline TiO₂ support: Photocatalytic and antimicrobial ability, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 824–829. doi:10.1016/j.materresbull.2014.09.073

- [11] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Res.* 79 (2015) 128–146. doi:10.1016/j.watres.2015.04.038
- [12] Z. Ji, J. Wu, T. Jia, C. Peng, Y. Xiao, Z. Liu, Q. Liu, Y. Fan, J. Han, L. Hao, In-situ growth of TiO₂ phase junction nanorods with Ti³⁺ and oxygen vacancies to enhance photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 140 (2021) 111291. doi:10.1016/j.materresbull.2021.111291
- [13] M. Setviń, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold, Reaction of O₂ with subsurface oxygen vacancies on TiO₂ anatase (101), *Science* (80-.). 341 (2013) 988–991. doi:10.1126/science.1239879
- [14] L.W. Jiayang Zheng, Cheng Liu, Zhiwen Wang, Yingzhang Shi, Yidong Hou, Jinhong Bi, Improving photocatalytic degradation of enrofloxacin over TiO₂ nanosheets with Ti³⁺ sites by coordination activation, *Appl. Catal. A Gen.* 660 (2023) 119217. doi:10.1016/j.apcata.2023.119217
- [15] A.M.& M.O. Nicola Bazzanella, Om Prakash Bajpai, Murilo Fendrich, Graziano Guella, Ciprofloxacin degradation with a defective TiO_{2-x} nanomaterial under sunlight, *MRS Commun.* 13 (2023) 1252–1259. doi:10.1557/s43579-023-00440-4
- [16] S. Laketić, M. Rakin, M. Momćilović, J. Ciganović, Veljović, I. Cvijović-Alagić, Influence of laser irradiation parameters on the ultrafine-grained Ti[_{sbnd}]45Nb alloy surface characteristics, *Surf. Coatings Technol.* 418 (2021) 127255. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127255
- [17] M. Liang, X. Li, L. Jiang, P. Ran, H. Wang, X. Chen, C. Xu, M. Tian, S. Wang, J. Zhang, T. Cui, L. Qu, Femtosecond laser mediated fabrication of micro/nanostructured TiO_{2-x} photoelectrodes: Hierarchical nanotubes array with oxygen vacancies and their photocatalysis properties, *Appl. Catal. B Environ.* 277 (2020) 119231. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119231
- [18] D.W. Shilan Zhang, Songsong Zhi, Hongju Wang, Jing Guo, Weihao Sun, Lu Zhang, Yi Jiang, Xiaguang Zhang, Kai Jiang, Laser-assisted rapid synthesis of anatase/rutile TiO₂ heterojunction with Function-specified micro-zones for the effective photo-oxidation of sulfamethoxazole, *Chem. Eng. J.* 453–1 (2023) 139702. doi:10.1016/j.cej.2022.139702
- [19] A. Medvids, P. Onufrijevs, J. Kaupužs, R. Eglitis, J. Padgurskas, A. Zunda, H. Mimura, I. Skadins, S. Varnagiris, Anatase or rutile TiO₂ nanolayer formation on Ti substrates by laser radiation: Mechanical, photocatalytic and antibacterial properties, *Opt. Laser Technol.* 138 (2021) 106898. doi:10.1016/j.optlastec.2020.106898
- [20] I. El-Nahhal, Y. El-Nahhal, Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options, *J. Environ. Manage.* 299 (2021) 113611. doi:10.1016/j.jenvman.2021.113611
- [21] Ramesh C. Gupta, Invited review: Carbofuran toxicity, *J. Toxicol. Environ. Health.* 43 (1994) 383–418. doi:10.1080/15287399409531931
- [22] H. Katsumata, K. Matsuba, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, Degradation of carbofuran in aqueous solution by Fe(III) aquacomplexes as effective photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 170 (2005) 239–245. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.09.002

- [23] H.W. Lingyun Fan, Xujia Zhang, Shuying Zang, Photo-induced toxicity of pesticides in aqueous environment: A review, *J. Clean. Prod.* 402 (2023) 136726. doi:10.1016/j.jclepro.2023.136726
- [24] V. Kumar, M.P. Shah, Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, *Adv. Oxid. Process. Effl. Treat. Plants.* (2021) 1–31. doi:10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3
- [25] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview, *Water (Switzerland)*. 12 (2020) 102. doi:10.3390/w12010102
- [26] S.C.A. Rakshit Ameta, Meenakshi S. Solanki, Surbhi Benjamin, Chapter 6 - Photocatalysis, *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat. Emerg. Green Chem. Technol.* (2018) 135–175. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
- [27] M.A. Hassaan, M.A. El-Nemr, M.R. Elkatory, S. Ragab, V.C. Niculescu, A. El Nemr, *Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review*, Springer International Publishing, 2023. doi:10.1007/s41061-023-00444-7
- [28] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, *Photocatalysis*, 2018. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
- [29] S. Hariganesh, S. Vadivel, D. Maruthamani, S. Rangabhashiyam, *Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods*, LTD, 2020. doi:10.1016/B978-0-08-102977-0.00013-5
- [30] A.A.A. Riyadh Ramadhan Ikreedeeh, Md. Arif Hossen, Muhammad Tahir, A comprehensive review on anodic TiO₂ nanotube arrays (TNTAs) and their composite photocatalysts for environmental and energy applications: Fundamentals, recent advances and applications, *Coord. Chem. Rev.* 499 (2024) 215495. doi:10.1016/j.ccr.2023.215495
- [31] S.A. Batool, M. Salman Maqbool, M.A. Javed, A. Niaz, M.A.U. Rehman, A Review on the Fabrication and Characterization of Titania Nanotubes Obtained via Electrochemical Anodization, *Surfaces*. 5 (2022) 456–480. doi:10.3390/surfaces5040033
- [32] Xiaoping Wu, *Applications of Titanium Dioxide Materials. Titanium Dioxide - Advances and Applications.*, IntechOpen. (2021). doi:10.5772/intechopen.99255
- [33] X. Chen, S.S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535
- [34] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0
- [35] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.* 4 (2015) 1–8. doi:10.1038/srep04043
- [36] K.M. Chahrour, F.K. Yam, H.S. Lim, R. Abdalrheem, Synthesis of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays Annealed at 700°C for UV Photodetector, *J. Phys. Conf. Ser.* 1535 (2020). doi:10.1088/1742-6596/1535/1/012012
- [37] S.J. Armaković, M.M. Savanović, S. Armaković, *Titanium Dioxide as the Most Used*

- Photocatalyst for Water Purification: An Overview, *Catalysts*. 13 (2023) 26. doi:10.3390/catal13010026
- [38] M. Mohamad, B.U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, R. Hussain, A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 405–414. doi:10.1016/j.mssp.2014.12.027
- [39] J. Kapusta-Kołodziej, A. Chudecka, G.D. Sulka, 3D nanoporous titania formed by anodization as a promising photoelectrode material, *J. Electroanal. Chem.* 823 (2018) 221–233. doi:10.1016/j.jelechem.2018.06.014.
- [40] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon, Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection, 38 (2004) 1069–1077. doi:10.1016/j.watres.2003.10.029
- [41] S.S. Thind, M. Paul, J.B. Hayden, A. Joshi, D. Goodlett, J.S. McIndoe, A highly efficient photocatalytic system for environmental applications based on TiO₂ nanomaterials, *Ind. Chem. Mater.* 1 (2023) 431–442. doi:10.1039/d3im00053b
- [42] J.Q. Chen, D. Wang, M.X. Zhu, C.J. Gao, Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder, *Desalination*. 207 (2007) 87–94. doi:10.1016/j.desal.2006.06.012.
- [43] F. Pellegrino, L. Pellutiè, F. Sordello, C. Minero, E. Ortel, V.D. Hodoroaba, V. Maurino, Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 216 (2017) 80–87. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.046
- [44] G. Li, L. Lv, H. Fan, J. Ma, Y. Li, Y. Wan, X.S. Zhao, Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 342–347. doi:10.1016/j.jcis.2010.04.045
- [45] V.R. Subramanian, S. Sarker, B. Yu, A. Kar, X. Sun, S.K. Dey, TiO₂ nanotubes and its composites: Photocatalytic and other photo-driven applications, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 280–293. doi:10.1557/jmr.2012.392
- [46] J.P. Nurul Asma Samsudin, Ying-Chin Lim, Sook-Keng Chang, Ivy Heng, Foo Wah Low, Mohammad Shakeri, Chin Wei Lai, Nilofar Asim, Nowshad Amin, Sieh Kiong Tiong, Titanium Dioxide Nanostructured Based Supercapacitors, *Encycl. Energy Storage*. 4 (2022) 361–373. doi:10.1016/B978-0-12-819723-3.00030-5
- [47] K.-Q.Z. and Y.-K.L. Ming-Zheng Ge, Chun-Yan Cao, Jian-Ying Huang, Shu-Hui Li, Song-Nan Zhang, Shu Deng, Qing-Song Li, Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review, *Nanotechnol. Rev.* 5 (2016) 75–112. doi:10.1515/ntrev-2015-0049
- [48] Z. Yi, Y. Zeng, H. Wu, X. Chen, Y. Fan, H. Yang, Y. Tang, Y. Yi, J. Wang, P. Wu, Synthesis, surface properties, crystal structure and dye-sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different parameters, *Results Phys.* 15 (2019) 102609. doi:10.1016/j.rinp.2019.102609
- [49] H. Yoo, M. Kim, Y.T. Kim, K. Lee, J. Choi, Catalyst-doped anodic TiO₂ nanotubes: Binder-free

- electrodes for (photo)electrochemical reactions, *Catalysts*. 8 (2018) 555. doi:10.3390/catal8110555
- [50] C.P.B. M.L. Puga, J. Venturini, C.S. ten Caten, Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO₂ nanotubes: Systematic review and meta-analysis, *Ceram. Int.* 48 (2022) 19513–19526. doi:10.1016/j.ceramint.2022.04.059
- [51] K. Arifin, R.M. Yunus, L.J. Minggu, M.B. Kassim, Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 4998–5024. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.063
- [52] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 377–406. doi:10.1016/j.mser.2013.10.001
- [53] L.P. Domínguez-Jaimes, E.I. Cedillo-González, E. Luévano-Hipólito, J.D. Acuña-Bedoya, J.M. Hernández-López, Degradation of primary nanoplastics by photocatalysis using different anodized TiO₂ structures, *J. Hazard. Mater.* 413 (2021) 125452. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125452
- [54] B. Ji, G. Yan, W. Zhao, X. Zhao, J. Ni, J. Duan, Z. Chen, Z. Yang, Titanium mesh-supported TiO₂ nano-film for the photocatalytic degradation of ethylene under a UV-LED, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20830–20837. doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.113
- [55] X. Zhang, D. Li, J. Wan, X. Yu, Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanosheets photoelectrocatalyst on Ti mesh for degradation of norfloxacin: Influence of pickling agents, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 43 (2016) 47–54. doi:10.1016/j.mssp.2015.11.020
- [56] A. Kar, Y.R. Smith, V. Subramanian, Improved photocatalytic degradation of textile dye using titanium dioxide nanotubes formed over titanium wires, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3260–3265. doi:10.1021/es8031049
- [57] M. Zhong, G. Zhang, X. Yang, Preparation of Ti mesh supported WO₃/TiO₂ nanotubes composite and its application for photocatalytic degradation under visible light, *Mater. Lett.* 145 (2015) 216–218. doi:10.1016/j.matlet.2015.01.091
- [58] H. Rueda, J. Becerra, S. Blanco, Effect of the oxygen diffusion in the anatase-rutile transformation in a TiO₂ nanotubes array obtained by electrochemical anodization., *J. Phys. Conf. Ser.* 1119 (2018) 012026. doi:10.1088/1742-6596/1119/1/012026
- [59] D.I. Naranjo, S.J. Garcia-Vergara, S. Blanco, Scanning electron microscopy of heat treated TiO₂ nanotubes arrays obtained by anodic oxidation, *J. Phys. Conf. Ser.* 935 (2017) 012025. doi:10.1088/1742-6596/935/1/012025
- [60] S. Yang, W. Tang, Y. Ishikawa, Q. Feng, Synthesis of titanium dioxide with oxygen vacancy and its visible-light sensitive photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 531–537. doi:10.1016/j.materresbull.2011.01.004
- [61] L.W. Jiayang Zheng, Cheng Liu, Zhiwen Wang, Yingzhang Shi, Yidong Hou, Jinhong Bi, Improving photocatalytic degradation of enrofloxacin over TiO₂ nanosheets with Ti³⁺ sites by coordination activation, *Appl. Catal. A Gen.* 660 (2023). doi:10.1016/j.apcata.2023.119217

- [62] Z. Xiu, M. Guo, T. Zhao, K. Pan, Z. Xing, Z. Li, W. Zhou, Recent advances in Ti³⁺ self-doped nanostructured TiO₂ visible light photocatalysts for environmental and energy applications, Elsevier B.V., 2020. doi:10.1016/j.cej.2019.123011
- [63] A. Sarkar, G.G. Khan, The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures, *Nanoscale*. 11 (2019) 3414–3444. doi:10.1039/c8nr09666j
- [64] E.S. Machreki M, Chouki T, Tyuliev G, Žigon D, Ohtani B, Loukanov A, Stefanov P, Defective TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants, *ACS Omega*. 8, 24 (2023) 21605–21617. doi:10.1021/acsomega.3c00820
- [65] D. Kowalski, D. Kim, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications, *Nano Today*. 8 (2013) 235–264. doi:10.1016/j.nantod.2013.04.010
- [66] L. Bin Xiong, J.L. Li, B. Yang, Y. Yu, Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: Generation, properties and photocatalytic application, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 831524. doi:10.1155/2012/831524
- [67] Collins-Martínez, Virginia, López Ortiz, Alejandro and Aguilar Elguézabal, Alfredo. Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO₂ Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5, no. 1 (2007). doi.org/10.2202/1542-6580.1613
- [68] F. Xu, W. Xiao, B. Cheng, J. Yu, Direct Z-scheme anatase/rutile bi-phase nanocomposite TiO₂ nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic H₂-production activity, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 15394–15402. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.166
- [69] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, G.A.N. Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity, *Nanomaterials*. 13 (2023). doi:10.3390/nano13040704
- [70] W.K. Wang, J.J. Chen, X. Zhang, Y.X. Huang, W.W. Li, H.Q. Yu, Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10. doi:10.1038/srep20491
- [71] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, 12 (2013) 10–13. doi:10.1038/nmat3697
- [72] J. Hecht, Short history of laser development, *Opt. Eng. SPIE Rev.* 49(9) (2010) 1–23. doi:10.1364/ao.49.000f99
- [73] M.L. Geiges, History of lasers in dermatology, *Curr. Probl. Dermatol.* 42 (2011) 1–6. doi:10.1159/000328225
- [74] Abraham Katzir, 2-Medical lasers, *Lasers Opt. Fibers Med.* (1993) 15–58. doi:10.1016/b978-0-08-092397-0.50008-x

- [75] G. Thomas, R. Isaacs, Basic principles of lasers, *Anaesth. Intensive Care Med.* 12 (2011) 574–577. doi:10.1016/j.mpaic.2011.09.013
- [76] Милош Д. Момчиловић, Интеракција зрачења импулсног ТЕА CO₂ ласера са бакарном метом: спектроскопија плазме и морфолошки ефекти докторска дисертација, Универзитет у Београду, (2014).
- [77] E. Carpena, D. Höche, P. Schaaf, Fundamentals of Laser-Material Interactions, In: Schaaf, P. (eds) *Laser Processing of Materials*. Springer Series in Materials Science. Springer, Berlin, Heidelberg. 139 (2010) 21–47. doi:10.1007/978-3-642-13281-0_3
- [78] G. Keiser, *Fundamentals of Light Sources*, 2022. doi:10.1007/978-981-19-3482-7_4
- [79] H. Jelínková, J. Šulc, *Laser characteristics*, Woodhead Publishing Limited, 2013. doi:10.1533/9780857097545.1.17
- [80] S.P.H. Narendra B. Dahotre, *Laser Fabrication and Machining of Materials*, Springer US, 2008. doi:10.1007/978-0-387-72344-0
- [81] K. Sugioka, Y. Cheng, Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing, *Light Sci. Appl.* 3 (2014) e149. doi:10.1038/lsa.2014.30
- [82] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, *Laser Photonics Rev.* 7 (2013) 385–407. doi:10.1002/lpor.201200017
- [83] C.Y. Cui, X.G. Cui, Q. Zhao, J.D. Hu, Y.H. Liu, Y.M. Wang, Investigation of different surface morphologies formed on AISI 304 stainless steel via millisecond Nd:YAG pulsed laser oxidation, *Opt. Laser Technol.* 44 (2012) 815–820. doi:10.1016/j.optlastec.2011.11.025
- [84] P. Patel, P. Gohil, S. Rajpurohit, Laser Machining of Polymer Matrix Composites : Scope , Limitation and Application, *Int. J. Eng. Trends Technol.* 4 (2013) 2391–2399.
- [85] M.B.K. Natarajan Jeyaprakash, Che-Hua Yang, *Laser Machining. Practical Applications of Laser Ablation.*, IntechOpen. (2021). doi:10.5772/intechopen.93779
- [86] G.D. Gautam, A.K. Pandey, Pulsed Nd:YAG laser beam drilling: A review, *Opt. Laser Technol.* 100 (2018) 183–215. doi:10.1016/j.optlastec.2017.09.054
- [87] Halina Abramczyk, *Lasers, Introd. to Laser Spectrosc.* (2015) 59–106. doi:10.1016/B978-044451662-6/50005-8
- [88] H.U. and B.W. S. Bigot, F. Lacan, H. Hirshy, P. V. Petkov, M. Babenko, G. G. Castro, J. Sweeney, Micro and nano structuring of sapphire for Micro Injection process investigation, 9th Int. Conf. MicroManufacturing (Nanyang Technol. Univ. Natl. Univ. Singapore, Singapore. (2014).
- [89] P. V. Petkov, S.S. Dimov, R.M. Minev, D.T. Pham, Laser milling: Pulse duration effects on surface integrity, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.* 222 (2008) 35–45. doi:10.1243/09544054JEM840
- [90] A. Białous, M. Gazda, K. Grochowska, P. Atanasov, A. Dikovska, N. Nedyalkov, J. Reszczyńska, A. Zaleska-Medynska, G. Ĺiwiński, Nanoporous TiO₂ electrode grown by laser

- ablation of titanium in air at atmospheric pressure and room temperature, *Thin Solid Films*. 601 (2016) 41–44. doi:10.1016/j.tsf.2015.10.069
- [91] D. Blažeka, R. Radičić, D. Maletić, S. Živković, M. Momčilović, N. Krstulović, Enhancement of Methylene Blue Photodegradation Rate Using Laser Synthesized Ag-Doped ZnO Nanoparticles, *Nanomaterials*. 12 (2022) 2677. doi:10.3390/nano12152677
- [92] S. Laketić, M. Rakin, M. Momčilović, J. Ciganović, Đ. Veljović, I. Cvijović-Alagić, Surface modifications of biometallic commercially pure Ti and Ti-13Nb-13Zr alloy by picosecond Nd:YAG laser, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 28 (2021) 285–295. doi:10.1007/s12613-020-2061-9
- [93] P. Fathi-Hafshejani, H. Johnson, Z. Ahmadi, M. Roach, N. Shamsaei, M. Mahjouri-Samani, Laser-assisted selective and localized surface transformation of titanium to anatase, rutile, and mixed phase nanostructures, *J. Laser Appl.* 33 (2021). doi:10.2351/7.0000316
- [94] Z. Luo, A.S. Poyraz, C.H. Kuo, R. Miao, Y. Meng, S.Y. Chen, T. Jiang, C. Wenos, S.L. Suib, Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6–17. doi:10.1021/cm5035112
- [95] X. Zhang, Y. Lin, D. He, J. Zhang, Z. Fan, T. Xie, Interface junction at anatase/rutile in mixed-phase TiO₂: Formation and photo-generated charge carriers properties, *Chem. Phys. Lett.* 504 (2011) 71–75. doi:10.1016/j.cplett.2011.01.060
- [96] J. Wawrzyniak, J. Karczewski, P. Kupracz, K. Grochowska, K. Załęski, O. Pshyk, E. Coy, M. Bartmański, M. Szkodo, K. Siuzdak, Laser-assisted modification of titanium dioxide nanotubes in a tilted mode as surface modification and patterning strategy, *Appl. Surf. Sci.* 508 (2020). doi:10.1016/j.apsusc.2019.145143
- [97] S.S. R.K. Gond, M.K. Gupta, Harinder Singh, Sanjay Mavinkere Rangappa, 4 - Extraction and properties of cellulose for polymer composites, *Woodhead Publ. Ser. Compos. Sci. Eng. Biodegrad. Polym. Blends Compos.* Woodhead Publ. (2022) 59–86. doi:10.1016/B978-0-12-823791-5.00011-9
- [98] N.M.M. Awais Ahmad, Ikram Ahmad, Shamim Ramzan, Maryam Zaheer Kiyani, Deepak Dubal, 5 - Nanomaterial synthesis protocols, *Micro Nano Technol. Nanomedicine Manuf. Appl.* (2021) 73–85. doi:10.1016/B978-0-12-820773-4.00010-X
- [99] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S.R. Youngren-Ortiz, M.B. Chougule, R.K. Tekade, Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8
- [100] S.S. R.K. Gond, M.K. Gupta, Harinder Singh, Sanjay Mavinkere Rangappa, 4 - Extraction and properties of cellulose for polymer composites, *Biodegrad. Polym. Blends Compos.* (2022) 59–86. doi:10.1016/B978-0-12-823791-5.00011-9
- [101] O.I. Olubiyi, F.K. Lu, D. Calligaris, F.A. Jolesz, N.Y. Agar, *Advances in Molecular Imaging for Surgery*, 2015. doi:10.1016/B978-0-12-800870-6.00017-0
- [102] Q. Zhang, K. Wu, H. Qian, B. Ramachandran, F. Jiang, The advances of characterization and evaluation methods for the compatibility and assembly structure stability of food soft matter,

Trends Food Sci. Technol. 112 (2021) 753–763. doi:10.1016/j.tifs.2021.04.034

- [103] G.S. Bumbrah, R.M. Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egypt. J. Forensic Sci.* 6 (2016) 209–215. doi:10.1016/j.ejfs.2015.06.001
- [104] J. Zheng, Y. Lyu, B. Wu, S. Wang, Defect engineering of the protection layer for photoelectrochemical devices, *EnergyChem.* 2 (2020) 100039. doi:10.1016/j.enchem.2020.100039
- [105] D.A.S. Gustavo Schinazi, Erik J. Price, Chapter 3 - Fire testing methods of bio-based flame-retardant polymeric materials, *Bio-Based Flame-Retardant Technol. Polym. Mater.* (2022) 61–95. doi:10.1016/B978-0-323-90771-2.00009-2
- [106] Mehdi Al Kausor, D. Chakraborty, Chapter 7 - Carbon nitride photocatalysts for water treatment and purification, *Nanostructured Carbon Nitrides Sustain. Energy Environ. Appl.* (2022) 137–174. doi:10.1016/B978-0-12-823961-2.00010-0
- [107] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, 90 (2006) 1773–1787. doi:10.1016/j.solmat.2005.11.007
- [108] F. Wang, X.K. Liu, F. Gao, Chapter 1 - Fundamentals of solar cells and light-emitting diodes, in: *Adv. Nanomater. Sol. Cells Light Emit. Diodes*, Elsevier, 2019: pp. 1–35. doi:10.1016/B978-0-12-813647-8.00001-1
- [109] J.M.R. Bélanger, M.C. Bissonnette, J.R. Jocelyn Paré, Chapter 1 Chromatography: Principles and applications, *Tech. Instrum. Anal. Chem.* 18 (1997) 1–35. doi:10.1016/S0167-9244(97)80010-8
- [110] J.S. Gaffney, N.A. Marley, *Chemical Measurements and Instrumentation*, 2018. doi:10.1016/b978-0-12-810425-5.00015-1
- [111] H.D. W James Singha, Chapter 11 - Instrumental characterization of matured vermicompost produced from organic waste, *Waste Environ. Underlying Burdens Manag. Strateg. Earthworm Technol. Org. Waste Manag.* (2024) 231–255. doi:10.1016/B978-0-443-16050-9.00017-7
- [112] A.M.D. D. Mani, M.S. Kalpana, D.J. Patil, Chapter 3 - Organic Matter in Gas Shales: Origin, Evolution, and Characterization, *Shale Gas.* (2017) 25–54. doi:10.1016/B978-0-12-809573-7.00003-2
- [113] N.S. F. Chevalier, *Analytical Methods | Mass Spectrometric Methods*, *Encycl. Dairy Sci.* (Second Ed. Acad. Press. (2011) 198–205. doi:10.1016/B978-0-12-374407-4.00019-4
- [114] Y. Han, Y. Zhang, H. Liu, *Gas chromatography | Principles*, 3rd ed., Elsevier Inc., 2019. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.14348-3
- [115] A.A. Ahmed, Feruza, Tadele Eticha, Ariaya Hymete, ‘Principles and Applications of Ultra-High-Performance Liquid Chromatography’, *High Performance Liquid Chromatography - Recent Advances and Applications*, IntechOpen. (2023). doi:10.5772/intechopen.110540
- [116] X.Y. Adam J. McShane, Vahid Farrokhi, Reza Nemati, Song Li, Chapter 5 - An Overview of

- Quantitative Proteomic Approaches, *Compr. Anal. Chem.* Elsevier. 63 (2014) 111–135. doi:10.1016/B978-0-444-62651-6.00005-2
- [117] Z. Eshaghi, Photodiode Array Detection in Clinical Applications; Quantitative Analyte Assay Advantages, Limitations and Disadvantages, Photodiodes - *Commun. Bio-Sensings, Meas. High-Energy Phys.* (2011). doi:10.5772/18244
- [118] K. Dyamenahalli, A. Famili, R. Shandas, Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications, Elsevier Ltd., 2015. doi:10.1016/B978-0-85709-698-2.00003-9
- [119] R. Tomovska, A. Agirre, A. Veloso, J.R. Leiza, Characterization Techniques for Polymeric Materials, Elsevier Inc., 2014. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.10910-2
- [120] N.L.D. Ishwar Chandra Yadav, Pesticides classification and its impact on human and environment - *Toxicology Chapter: 7, Environ. Sci. Eng.* 6 (2017) 140–158.
- [121] R.P.-S. Lizeth Parra-Arroyo, Reyna Berenice González-González, Carlos Castillo-Zacarías, Elda M. Melchor Martínez, Juan Eduardo Sosa-Hernández, Muhammad Bilal, Hafiz M.N. Iqbal, Damià Barceló, Highly hazardous pesticides and related pollutants: Toxicological, regulatory, and analytical aspects, *Sci. Total Environ.* 807 (2022) 151879. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151879
- [122] N.L. Mdeni, A.O. Adeniji, A.I. Okoh, O.O. Okoh, Analytical Evaluation of Carbamate and Organophosphate Pesticides in Human and Environmental Matrices : A Review, 27 (2022) 618. doi:10.3390/molecules27030618
- [123] A.F. Hernández, T. Parrón, A.M. Tsatsakis, M. Requena, R. Alarcón, O. López-Guarnido, Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health, *Toxicology.* 307 (2013) 136–145. doi:10.1016/j.tox.2012.06.009
- [124] B.C. Rajwinder Kaur, Diksha Choudhary, Samridhi Bali, Shubhdeep Singh Bandral, Varinder Singh, Md Altamash Ahmad, Nidhi Rani, Thakur Gurjeet Singh, Pesticides: An alarming detrimental to health and environment, *Sci. Total Environ.* 915 (2024). doi:10.1016/j.scitotenv.2024.170113
- [125] C.Z. Biao Song, Hailan Yang, Wenjun Wang, Yang Yang, Meng Qin, Fang Li, Disinfection byproducts formed from oxidation of pesticide micropollutants in water: Precursor sources, reaction kinetics, formation, influencing factors, and toxicity, *Chem. Eng. J.* 475 (2023) 146310. doi:10.1016/j.cej.2023.146310
- [126] K.S. Rajmohan, R. Chandrasekaran, S. Varjani, A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation and Management, *Indian J. Microbiol.* 60 (2020) 125–138. doi:10.1007/s12088-019-00841-x
- [127] H.H.S. ALAN R. BERGER, Chapter 112 - Human Toxic Neuropathy Caused by Industrial Agents, *Peripher. Neuropathy.* 2 (2005) 2505–2525. doi:10.1016/B978-0-7216-9491-7.50115-0
- [128] R.D. Horsak, P.B. Bedient, M.C. Hamilton, F. Ben Thomas, 8 - Pesticides, *Environ. Forensics, Acad. Press.* (1964) 143–165. doi:10.1016/B978-012507751-4/50030-6
- [129] S. Mishra, W. Zhang, Z. Lin, S. Pang, Y. Huang, P. Bhatt, S. Chen, Carbofuran toxicity and its

- microbial degradation in contaminated environments, *Chemosphere*. 259 (2020) 127419. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127419
- [130] A. Hmimou, A. Maslouhi, K. Tamoh, L. Candela, Experimental monitoring and numerical study of pesticide (carbofuran) transfer in an agricultural soil at a field site, *Comptes Rendus - Geosci.* 346 (2014) 255–261. doi:10.1016/j.crte.2014.03.003
- [131] P.M.-T. José Vicente López-Bao, Wipe out highly hazardous pesticides to deter wildlife poisoning: The case of carbofuran and aldicarb, *Biol. Conserv.* 275 (2022) 109747. doi:10.1016/j.biocon.2022.109747
- [132] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 2566, Carbofuran. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbofuran>. (accessed on 13 July 2024)..
- [133] N.S. Baharudin, H. Ahmad, M.S. Hossain, Understanding the Degradation of Carbofuran in Agricultural Area: A Review of Fate, Metabolites, and Toxicity, *Pertanika J. Sci. Technol.* 32 (2024) 285–322. doi:10.47836/pjst.32.1.17
- [134] D.L. Ogada, The power of poison: Pesticide poisoning of Africa’s wildlife, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1322 (2014) 1–20. doi:10.1111/nyas.12405
- [135] Radio Television of Serbia, Masovno trovanje ptica grabljivica i šakala kod Smedereva, (2016). <https://www.rts.rs/lat/vesti/drustvo/2637878/masovno-trovanje-ptica-grabljivica-i-sakala-kod-smedereva.html>. 24.11.2024.
- [136] Radio Television of Serbia, Platio kaznu 400.000 dinara zbog trovanja ždralova, (2017). <https://www.rts.rs/lat/vesti/srbija-danas/2908128/platio-kaznu-400000-dinara-zbog-trovanja-zdralova.html>. 24.11.2024.
- [137] Radio Television of Serbia, Orlovi belorepani sve češće žrtve trovanja pesticidima, (2016). <https://www.rts.rs/lat/vesti/drustvo/2557886/orlovi-belorepani-sve-cesce-zrtve-trovanja-pesticidima.html>. 24.11.2024.
- [138] C. Rial-berriel, A. Acosta-dacal, M. Zumbado, L. Alberto, Á. Rodr, A. Mac, L.D. Boada, B. Martin-cruz, A. Su, Á. Miguel, O.P. Luzardo, Epidemiology of Animal Poisonings in the Canary Islands (Spain) during the Period 2014–2021, *Toxics*. 9 (2021) 267. doi:10.3390/toxics9100267
- [139] S. Moreira, R. Silva, D.F. Carrageta, M.G. Alves, V. Seco-Rovira, P.F. Oliveira, M. de Lourdes Pereira, Carbamate Pesticides: Shedding Light on Their Impact on the Male Reproductive System, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 1–13. doi:10.3390/ijms23158206
- [140] R. Tisserand, R. Young, 3 - Toxicity, *Essent. Oil Saf.* (Second Ed. Churchill Livingstone. (2014) 23–38. doi:10.1016/B978-0-443-06241-4.00003-5
- [141] T.K. Lau, W. Chu, N. Graham, Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ and O₃/UV, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 275–280. doi:10.2166/wst.2007.416
- [142] K.E.A. Ibrahim, D. Şolpan, Removal of carbofuran in aqueous solution by using UV-irradiation/hydrogen peroxide, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019). doi:10.1016/j.jece.2018.102820
- [143] B. Lopez-Alvarez, R.A. Torres-Palma, F. Ferraro, G. Peñuela, Solar photo-Fenton treatment of

- carbofuran: Analysis of mineralization, toxicity, and organic by-products, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 47 (2012) 2141–2150. doi:10.1080/10934529.2012.696029
- [144] J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C.M. Martínez, S. Navarro, Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under natural sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 251 (2013) 33–40. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.10.012
- [145] M. Gar Alalm, S. Ookawara, D. Fukushi, A. Sato, A. Tawfik, Improved WO₃ photocatalytic efficiency using ZrO₂ and Ru for the degradation of carbofuran and ampicillin, *J. Hazard. Mater.* 302 (2016) 225–231. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.002
- [146] B. Lopez-Alvarez, R.A. Torres-Palma, G. Peñuela, Solar photocatalytic treatment of carbofuran at lab and pilot scale: Effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products, *J. Hazard. Mater.* 191 (2011) 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.060>
- [147] M.A. Vishnuganth, N. Remya, M. Kumar, N. Selvaraju, Carbofuran removal in continuous-photocatalytic reactor: Reactor optimization, rate-constant determination and carbofuran degradation pathway analysis, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 52 (2017) 353–360. doi:10.1080/03601234.2017.1283141
- [148] A. Abdelhaleem, W. Chu, Insights into peroxymonosulfate activation for carbofuran degradation under visible LED via a double-component photocatalyst of Fe (III) impregnated N-doped TiO₂, *Chemosphere.* 237 (2019) 124487. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124487
- [149] M.A. Vishnuganth, N. Remya, M. Kumar, N. Selvaraju, Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO₂-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis, *J. Environ. Manage.* 181 (2016) 201–207. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.016
- [150] M. Tošić, V. Rajić, D. Pjević, S. Stojadinović, N. Krstulović, S. Dimitrijević-Branković, M. Momčilović, Synergy of Nd:YAG Picosecond Pulsed Laser Irradiation and Electrochemical Anodization in the Formation of TiO₂ Nanostructures for the Photocatalytic Degradation of Pesticide Carbofuran, *Photonics.* 11 (2024) 284. doi:10.3390/photonics11030284
- [151] I.G. Dougall, J. Unitt, *Evaluation of the Biological Activity of Compounds: Techniques and Mechanism of Action Studies*, Elsevier Ltd, 2015. doi:10.1016/B978-0-12-417205-0.00002-X
- [152] Blok, C., Baumgarten, A., Baas, R., Wever, G., & Lohr, D. Analytical Methods Used With Soilless Substrates. *Soilless Culture*, (2019). 509–564. doi:10.1016/b978-0-444-63696-6.00011-6
- [153] PT. Lab Sistematika Indonesia. <https://labsystematic.com/product/ultima-iv/> (accessed on 13 July 2024).
- [154] HORIBA Scientific. <https://www.horiba.com/kor/scientific/products/detail/action/show/Product/xploratm-plus-1528/> (accessed on 13 July 2024).

- [155] M. Ines, P. Paolo, F. Roberto, S. Mohamed, Experimental studies on the effect of using phase change material in a salinity-gradient solar pond under a solar simulator, *Sol. Energy*. 186 (2019) 335–346. doi:10.1016/j.solener.2019.05.011
- [156] Y.S. Ma, M. Kumar, J.G. Lin, Degradation of carbofuran-contaminated water by the Fenton process, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 44 (2009) 914–920. doi:10.1080/10934520902958807
- [157] S. Kovačević, M.; Živković, M. Ognjanović, M.; Momčilović, D. Relić, D.; Vasić Anićijević, In *Silico Guided Design of Metal/Semiconductor Photocatalysts: A Case of Cu-Modified TiO₂ for Ciprofloxacin Degradation*, *Materials (Basel)*. 16 (2023) 5708. doi:10.3390/ma16165708
- [158] N.W. Roehm, G.H. Rodgers, S.M. Hatfield, A.L. Glasebrook, An improved colorimetric assay for cell proliferation and viability utilizing the tetrazolium salt XTT, *J. Immunol. Methods*. 142 (1991) 257–265. doi:10.1016/0022-1759(91)90114-U
- [159] A. Mattiello, A. Filippi, F. Pošćić, R. Musetti, M.C. Salvatici, C. Giordano, M. Vischi, A. Bertolini, L. Marchiol, Evidence of phytotoxicity and genotoxicity in hordeum vulgare L. Exposed to CeO₂ and TiO₂ Nanoparticles, *Front. Plant Sci.* 6 (2015) 1–13. doi:10.3389/fpls.2015.01043
- [160] K.M. Nevena Ilić, Slađana Davidović, Marija Milić, Jelena Lađarević, Antonije Onjia, Suzana Dimitrijević-Branković, Green biocatalyst for decolorization of azo dyes from industrial wastewater: *Coriolopsis trogii* 2SMKN laccase immobilized on recycled brewer's spent grain, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31 (2024) 32072–32090. doi:10.1007/s11356-024-33367-x
- [161] S. Rung, J. Barth, R. Hellmann, Characterization of laser beam shaping optics based on their ablation geometry of thin films, *Micromachines*. 5 (2014) 943–953. doi:10.3390/mi5040943
- [162] M. Hill, E. Wagenaars, Modelling of Plasma Temperatures and Densities in Laser Ablation Plumes of Different Metals, *Photonics*. 9 (2022) 937. doi:10.3390/photonics9120937
- [163] Ł. Haryński, K. Grochowska, J. Karczewski, J. Ryl, K. Siuzdak, Scalable Route toward Superior Photoresponse of UV-Laser-Treated TiO₂ Nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 3225–3235. doi:10.1021/acsami.9b19206
- [164] A.R. Zanatta, A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO₂, *AIP Adv.* 7 (2017). doi:10.1063/1.4992130
- [165] X. An, C. Hu, H. Liu, J. Qu, Hierarchical Nanotubular Anatase/Rutile/TiO₂(B) Heterophase Junction with Oxygen Vacancies for Enhanced Photocatalytic H₂ Production, *Langmuir*. 34 (2018) 1883–1889. doi:10.1021/acs.langmuir.7b03745
- [166] D.W. Shilan Zhang, Songsong Zhi, Hongju Wang, Jing Guo, Weihao Sun, Lu Zhang, Yi Jiang, Xiaguang Zhang, Kai Jiang, Laser-assisted rapid synthesis of anatase/rutile TiO₂ heterojunction with Function-specified micro-zones for the effective photo-oxidation of sulfamethoxazole, *Chem. Eng. J.* 453 (2023) 139702. doi:10.1016/j.cej.2022.139702
- [167] J. Kuang, Z. Xing, J. Yin, Z. Li, S. Tan, M. Li, J. Jiang, Q. Zhu, W. Zhou, Ti³⁺ self-doped rutile/anatase/TiO₂(B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 2568–2578. doi:10.1016/j.arabjc.2018.06.010

- [168] K.M. Chahrour, F.K. Yam, J.J. Samuel, R. Abdalrheem, K.P. Beh, H.S. Lim, Controlled synthesis of vertically aligned honeycomb TiO₂ nanotube arrays: effect of high-temperature annealing on physical properties, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 125 (2019) 1–9. doi:10.1007/s00339-019-2707-5
- [169] S.G. Ullattil, A. Abdel-Wahab, Self-oxygenated anatase-rutile phase junction: Ensuring the availability of sufficient surface charges for photocatalysis, *New J. Chem.* 44 (2020) 5513–5518. doi:10.1039/c9nj05639d
- [170] Y.L. Jie Li, Dandan Cheng, Zhenglin Chen, Lixia Yang, Lingyi Zheng, Zhihui Wei, Tianzhu Ma, Jie Zhang, Oxygen vacancy/Ti³⁺ engineered TiO₂ nanotube arrays prepared by in-situ exfoliation with H₂ bubbles: A visible-light-driven self-supporting photocatalyst for detoxification of chloraphenicol, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106670. doi:10.1016/j.jece.2021.106670
- [171] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374
- [172] T. Huang, J. Lu, R. Xiao, Q. Wu, W. Yang, Enhanced photocatalytic properties of hierarchical three-dimensional TiO₂ grown on femtosecond laser structured titanium substrate, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 584–589. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.203
- [173] J. Bachman, H.H. Patterson, Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: Kinetics and the influence of dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 874–881. doi:10.1021/es9802652
- [174] M. Mahalakshmi, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 240–245. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.008
- [175] M. Tošić, J. Savić, A. Valenta Šobot, S. Živković, A. Dimitrijević, N. Ilić, S. Dimitrijević-Branković, M. Momčilović, Photocatalytic Degradation of Carbofuran in Water Using Laser-Treated TiO₂: Parameters Influence Study, Cyto- and Phytotoxicity Assessment, *Toxics*. 12 (2024) 566. doi:10.3390/toxics12080566
- [176] X. Zheng, J. Yuan, J. Shen, J. Liang, J. Che, B. Tang, G. He, A carnation-like rGO / Bi₂O₃ / BiOCl composite : efficient photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 5986–5994. doi:10.1007/s10854-019-00898-w
- [177] S. Rengaraj, X.Z. Li, Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi₃₊ – TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger, *Chemosphere*. 66 (2007) 930–938. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.06.007
- [178] M. Jiménez-Salcedo, M. Monge, M.T. Tena, AuAg Nanoparticles Grafted on TiO₂@N-Doped Porous Carbon: Improved Depletion of Ciprofloxacin under Visible Light through Plasmonic Photocatalysis, *Nanomaterials*. 12 (2022). doi:10.3390/nano12152524
- [179] M.R. Eskandarian, H. Choi, M. Fazli, M.H. Rasoulifard, Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 414–422. doi:10.1016/j.cej.2016.05.049

- [180] M.G. Mojtaba Yeganeh, Mehdi Farzadkia, Ahmad Jonidi Jafari, Hamid Reza Sobhi, Ali Esrafil, Utilization of the copper recovered from waste printed circuit boards as a metal precursor for the synthesis of TiO₂/magnetic-MOF(Cu) nanocomposite: Application in photocatalytic degradation of pesticides in aquatic solutions, *J. Environ. Manage.* 345 (2023) 118755. doi:10.1016/j.jenvman.2023.118755
- [181] A.P.T. Abhishek Sraw, Taranjeet Kaur, Ina Thakur, Anoop Verma, Ravinder K. Wanchoo, Photocatalytic degradation of pesticide monocrotophos in water using W-TiO₂ in slurry and fixed bed recirculating reactor, *J. Mol. Struct.* 1265 (2023) 133392. doi:10.1016/j.molstruc.2022.133392
- [182] M.C. Wanda Navarra, Olga Sacco, Christophe Daniel, Vincenzo Venditto, Vincenzo Vaiano, Davide Anselmo Luigi Vignati, Clément Bojic, Giovanni Libralato, Giusy Lofrano, Photocatalytic degradation of atrazine by an N-doped TiO₂/polymer composite: catalytic efficiency and toxicity evaluation, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108167. doi:10.1016/j.jece.2022.108167
- [183] H.P.T. Doan Van Thuan, Thi Thu Hien Chu, Ha Do Thi Thanh, Minh Vien Le, Hoang Long Ngo, Cong Lap Le, Adsorption and photodegradation of micropollutant in wastewater by photocatalyst TiO₂/rice husk biochar, *Environ. Res.* 236 (2023) 116789. doi:10.1016/j.envres.2023.116789
- [184] H. Tsai, J. Shaya, S. Tesana, V.B. Golovko, S.Y. Wang, Y.Y. Liao, C.S. Lu, C.C. Chen, Visible-light driven photocatalytic degradation of pirimicarb by pt-doped agins2 nanoparticles, *Catalysts*. 10 (2020) 857. doi:10.3390/catal10080857
- [185] S. Shu, H. Wang, X. Guo, Y. Wang, X. Zeng, Efficient photocatalytic degradation of sulfamethazine by Cu-CuxO/TiO₂ composites: Performance, photocatalytic mechanism and degradation pathways, *Sep. Purif. Technol.* 323 (2023) 124458. doi:10.1016/j.seppur.2023.124458
- [186] S. Chandra, P. Jagdale, I. Medha, A.K. Tiwari, M. Bartoli, A. De Nino, F. Olivito, Biochar-supported tio₂-based nanocomposites for the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water—a review, *Toxics*. 9 (2021) 313. doi:10.3390/toxics9110313
- [187] P. Petrisková, O. Monfort, L. Satrapinskyy, E. Dobročka, T. Plecenik, G. Plesch, R. Papšík, R. Bermejo, Z. Lenčěš, Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays prepared on transparent spinel substrate, *Ceram. Int.* 47 (2021) 12970–12980. doi:10.1016/j.ceramint.2021.01.160
- [188] M.P. Umberto Bellè, Marzio Invernizzi, Elisa Polvara, Andrea Lucotti, Maria Vittoria Diamanti, Selena Sironi, A novel nanotubular TiO₂-based Plug-Flow reactor for gas phase photocatalytic degradation of toluene, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135323. doi:10.1016/j.cej.2022.135323
- [189] S.T. Nishanthi, S. Iyyapushpam, B. Sundarakannan, E. Subramanian, D. Pathinettam Padiyan, Inter-relationship between extent of anatase crystalline phase and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes prepared by anodization and annealing method, *Sep. Purif. Technol.* 131 (2014) 102–107. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.047
- [190] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 27999,

3-Ketocarbofuran. PubChem. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Ketocarbofuran> (accessed on 13 July 2024).

- [191] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 27975, 3-Hydroxycarbofuran. PubChem. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Hydroxycarbofuran> (accessed on 13 July 2024).
- [192] M. Tošić, M. Momčilović, P B15 EVALUATION OF PHYTOTOXICITY EFFECT OF TIO 2 PHOTOCATALYTICALLY TREATED CARBOFURAN ON SEED GERMINATION OF BARLEY (*Hordeum vulgare* L .), (n.d.) 119–122. doi:10.46793/8FDSQ.PB15MT
- [193] M.K. Banks, K.E. Schultz, Comparison of plants for germination toxicity tests in petroleum-contaminated soils, *Water. Air. Soil Pollut.* 167 (2005) 211–219. doi:10.1007/s11270-005-8553-4

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Милош С. Тошић рођен је 26. 10. 1985. године у Београду, где је завршио Осму београдску гимназију. На Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду се уписао 2005. године, где је и дипломирао 2014. године са темом „Управљање квалитетом у физичко-хемијској лабораторији за нафту и нафтне деривате у функцији одрживог развоја предузећа“, смер Хемијско инжењерство. Школске 2016/2017. године уписао је мастер академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду на катедри за Хемијско инжењерство, одсек Хемијско процесно инжењерство, које је завршио 2018. године одбранивши мастер рад под називом „Примена технике гасне хроматографије са масеним детектором у циљу одређивања садржаја фенола у земљишту“. Школске 2017/2018. године уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Хемија.

Учешће на пројектима:

Национални пројекти:

1. Испитивање и верификација метода за мултидисциплинарне форензичке анализе у функцији непролиферације оружја за масовно уништење, 2016–2019, ТР-37021

2. Програмска тема „Развој ласерских метода за детекцију загађења и праћење стања животне средине“ која се реализује у оквиру Програма 2 „Животна средина и здравље“ институционалног финансирања Института Винча (јул 2023. – и даље)

Списак објављених научних и стручних радова:

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

Tošić M, Savić J, Valenta Šobot A, Živković S, Dimitrijević A, Ilić N, Dimitrijević-Branković S, Momčilović M. Photocatalytic Degradation of Carbofuran in Water Using Laser-Treated TiO₂: Parameters Influence Study, Cyto- and Phytotoxicity Assessment. *Toxics*. (2024); 12(8):566. <https://doi.org/10.3390/toxics12080566>, ISSN: 2305-6304

Рад у истакнутом међународном часопису (M22)

Tošić M, Rajić V, Pjević D, Stojadinović S, Krstulović N, Dimitrijević-Branković S, Momčilović M. Synergy of Nd:YAG Picosecond Pulsed Laser Irradiation and Electrochemical Anodization in the Formation of TiO₂ Nanostructures for the Photocatalytic Degradation of Pesticide

Carbofuran. *Photonics*. (2024); 11(3):284. <https://doi.org/10.3390/photonics11030284>, ISSN: 2304-6732

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

M. Tošić, M. Momčilović. 8th WORKSHOP: FOOD AND DRUG SAFETY AND QUALITY, September 26th, 2024, Vinča Institute of Nuclear Sciences-National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Belgrade, Republic of Serbia, PROCEEDINGS. pp. 119–122. <https://doi.org/10.46793/8FDSQ.PB15MT>, ISBN 978-86-7306-173-3 (Print).

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

Miloš Tošić, Sanja Živković, Jovan Ciganović, Rafaela Radičić, Vladimir Rajić, Miloš Momčilović, Application of picosecond and nanosecond pulsed laser irradiation in the pretreatment of TiO₂ for applications in photocatalysis, 60th Meeting of the Serbian Chemical Society, 8 - 9 June 2024., Niš, Serbia, p.78, ISBN 978-86-7132-086-3.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Милош Тошић

Број индекса: 4024/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Побољшање фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида дејством зрачења импулсног ласера и процена токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

- 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 ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду,

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Милош Тошић

Број индекса: 4024/2017

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Побољшање фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида дејством зрачења импулсног ласера и процена токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

Ментор 1: др Сузана Димитријевић-Бранковић, редовни професор, Технолошко–металуршки факултет, Универзитет у Београду

Ментор 2: др Милош Момчиловић, научни саветник, Лабораторија за физичку хемију, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањивања 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,

Изјава о коришћењу

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

Побољшање фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида дејством зрачења импулсног ласера и процена токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана

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)

Потпис аутора

У Београду,

1. **Ауторство.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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 под називом „**Побољшање фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида дејством зрачења импулсног ласера и процена токсичности производа фотокаталитичке разградње карбофурана**“, аутора Милоша С. Тошића, константујемо да утврђено подударање текста износи 24%, при чему оно потиче из 263 различитих извора. Извештај који садржи резултате провере оригиналности ментор је добио дана 26. 12. 2024. Највећи степен подударања од 1% потиче из два различита извора. Овај степен подударања последица је употребе стручних термина, једначина, назива метода и њихових скраћеница, ознака елемената и хемикалија, личних имена, назива институција, цитата, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове докторске 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, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

26. 12. 2024. године

Ментори:

.....

Др Сузана Димитријевић-Бранковић, редовни професор

.....

Др Милош Момчиловић, научни саветник