



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU



mr Daniela Šojić

FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST DOPOVANOG
TITAN(IV)-OKSIDA U RAZGRADNJI
NEKIH PESTICIDA

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2009.

Doktorska disertacija pod nazivom "Fotokatalitička aktivnost dopovanog titan(IV)-oksida u razgradnji nekih pesticida" je rađena na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Izuzetnu zahvalnost dugujem **dr Biljani Abramović**, redovnom profesoru, koja je kao mentor predložila temu za ovaj rad, rukovođila njegovom izradom i sve vreme mi pružala svestranu i dragocenu pomoć. Hvala na neizmernom strpljenju, nesebičnoj pomoći i podršci.

Koristim priliku da se zahvalim i **dr Mirjani Čomor**, naučnom savetniku, na pomoći i veoma korisnim sugestijama tokom izvođenja eksperimenata, kao i pri pisanju rada. **Dr Ljiljani Jovanović**, redovnom profesoru, srdačno se zahvaljujem na interesovanju i korisnim savetima u toku pisanja rada.

Najtoplije reči zahvalnosti dugujem **dr Anđelki Topalov**, redovnom profesoru, koja je usmerila moj naučni rad i karijeru. U toku rada koristila mi je podrška **dr Ferenc Gaála**, redovnog profesora, dopisnog člana VANU.

Svojoj **porodici** se zahvaljujem za neizmernu ljubav i podršku. Takođe se zahvaljujem svojim **kollegama, prijateljima** i svima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada.

Disertacija je rađena u okviru projekata 1622 "Razvoj novih i poboljšanje postojećih analitičkih metoda i tehnika za praćenje kvaliteta životne sredine" i 142029 "Razvoj novih i poboljšanje postojećih postupaka praćenja i unapređenja kvaliteta životne sredine", koje su finansirali Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, kao i "Regional Water Resources Investigations in the Scope of Sustainable Development", Grant No. 04SER02/01/009 European Agency for Reconstruction through the Ministry of International Economic Relations of the Republic of Serbia within the Neighbouring Programme Hungary-Serbia.

Uspomeni na dragu koleginicu mr Vesnu Anderluh

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DEO	4
2.1.	Opšti osvrt.....	4
2.2.	Mehanizam heterogene fotokatalize.....	6
2.3.	Kinetika heterogene fotokatalize.....	12
2.4.	Uticaj različitih faktora na kinetiku heterogene fotokatalize.....	14
2.4.1.	Početna koncentracija reaktanta.....	14
2.4.2.	Elektron-akceptori i njihova uloga u rekombinaciji.....	16
2.4.3.	pH rastvora.....	18
2.4.4.	Masena koncentracija katalizatora.....	20
2.4.5.	Temperatura.....	21
2.4.6.	Ostali faktori.....	22
2.5.	Dopovanje fotokatalizatora.....	23
2.5.1.	Dopovanje TiO_2 metalnim jonima.....	28
2.5.1.1.	Fizička implantacija metalnih jona u fotokatalizator.....	29
2.5.1.2.	Dopovanje katalizatora sol-gel metodom.....	31
2.5.2.	Dopovanje TiO_2 nemetalnim jonima.....	34
2.6.	Osobine proučavanih herbicida.....	39
2.6.1.	RS-2-(4-hlor-o-toliloksi)propionska kiselina (MCP).....	40
2.6.2.	(4-hlor-2-metilfenoksi)sirćetna kiselina (MCPA).....	44
2.6.3.	3,6-dihlorpiridin-2-karboksilna kiselina (klopiralid).....	48
3.	CILJ RADA	52
4.	EKSPERIMENTALNI DEO	53
4.1.	Hemikalije i rastvori.....	53
4.2.	Katalizatori.....	55
4.3.	Proces fotorazgradnje.....	60
4.4.	Analitički postupci.....	61
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	66
5.1.	Fotokatalitička razgradnja MCP i MCPA.....	66
5.1.1.	Ispitivanje optimalnih uslova rada.....	66
5.1.2.	Fotokatalitička aktivnost TiO_2 Degussa P25.....	70
5.1.3.	Fotokatalitička aktivnost N- TiO_2	79

5.1.4.	<i>Fotokatalitička aktivnost Fe-TiO₂</i>	87
5.2.	Fotokatalitička razgradnja klopivalida.....	94
5.2.1.	<i>Ispitivanje optimalnih uslova rada</i>	94
5.2.2.	<i>Fotokatalitička aktivnost TiO₂ Degussa P25</i>	97
5.2.3.	<i>Fotokatalitička aktivnost N-TiO₂</i>	117
5.2.4.	<i>Fotokatalitička aktivnost Fe-TiO₂</i>	118
6.	ZAKLJUČAK	121
7.	IZVOD	125
8.	SUMMARY	128
9.	LITERATURA	131
	BIOGRAFIJA	141
	SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA	142
	KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	145

1. UVOD

Mnogi pesticidi zbog svoje stabilnosti, nakon primene u okviru agrotehničkih mera, spiranjem dospevaju do površinskih i otpadnih voda i na taj način ih zagađuju. Osim toga, apsorpcija preko korenovog sistema može biti uzrok akumulacije pesticida u biljkama, što preko lanca ishrane može da ugrozi živi svet.

Mnoga organska jedinjenja koja sadrže kovalentno vezan azot i hlor su našla široku primenu kao pesticidi zahvaljujući svojoj biocidnoj efikasnosti. Međutim, nakon primene većina pesticida putem padavina dospeva u zemljište, a zatim i u vodotokove, koji se posle odgovarajuće obrade upotrebljavaju kako za piće, tako i u druge svrhe.

U poslednjih nekoliko godina su kriterijumi za zaštitu životne sredine sve rigorozniji, što bi trebalo da ima za posledicu smanjenje emisije polutanata. Međutim, veliki problem predstavljaju već zagađene vode, vazduh i zemljište, čije je prečišćavanje prirodnim putem otežano ili nemoguće. Zbog toga je poželjno imati na raspolaganju metodu koja bi omogućila potpunu eliminaciju pesticida iz kontaminiranih voda.

Fotokatalitička razgradnja je obećavajuća i u velikoj meri korišćena metoda kada je u pitanju prečišćavanje otpadnih voda i vazduha kontaminiranih kako organskim, tako i neorganskim polutantima. Poslednjih decenija se poklanja velika pažnja, od strane brojnih istraživača (Burrows i dr., 2002; Kabra i dr., 2004; Calza i dr., 2005), proučavanju procesa uklanjanja perzistentnih kontaminanata iz vode, kakvi su pesticidi, koji ispoljavaju hemijsku stabilnost i rezistentnost na biorazgradnju. Mnoga istraživanja su zasnovana na primeni vodene suspenzije poluprovodnika u prisustvu UV zračenja u cilju razgradnje polutanata. Ovakav proces ima brojne prednosti u odnosu na uobičajene tehnike prečišćavanja otpadnih voda kao što su adsorpcija na aktivnom uglju, hemijska oksidacija, različite vrste bioloških tretmana, itd. Naime, adsorpcija na aktivnom uglju podrazumeva samo prelazak polutanta iz jednog oblika u drugi bez samog procesa razgradnje, što dalje dovodi do nastanka novih problema kada je u pitanju uklanjanje polutanata. Proces hemijske oksidacije ne dovodi do mineralizacije svih organskih supstanci i jedino je ekonomski povoljan za uklanjanje polutanata u visokim koncentracijama. Takođe, detoksikacija dovodi do razgradnje određenih molekula istovremeno uzrokujući nastanak

toksičnih krajnjih produkata (Konstantinou i Albanis, 2003). Kada su u pitanju biološki tretmani, glavni nedostaci su: mala reakciona brzina, uklanjanje nečistoća i potreba za strogim kontrolisanjem pH-vrednosti i temperature. U tom kontekstu, fotokatalitički procesi poseduju mnoge prednosti kada je u pitanju uklanjanje polutanata iz vode u niskim koncentracijama (Konstantinou i Albanis, 2003), što podrazumeva:

- ◆ potpunu oksidaciju organskih polutanata za nekoliko sati;
- ◆ nemogućnost nastanka policikličnih produkata;
- ◆ dostupnost aktivnijih i jeftinijih katalizatora primenljivih u specijalno dizajniranim reaktorskim sistemima;
- ◆ oksidaciju polutanata čija je koncentracija reda veličine ppb, itd.

Cilj ove doktorske disertacije je bio ispitivanje efikasnosti TiO_2 dopovanih azotom i gvoždem na primeru fotokatalitičke razgradnje RS-2-(4-hlor-o-toliloksi)propionske kiseline (MCP), (4-hlor-2-metilfenoksi)sirćetne kiseline (MCPA) i 3,6-dihlorpiridin-2-karboksilne kiseline (klopiralid), kao i poređenje njihove efikasnosti sa najčešće korišćenim TiO_2 Degussa P25. Disertacija obuhvata sledeća poglavlja: **UVOD, TEORIJSKI DEO, EKSPERIMENTALNI DEO, REZULTATI I DISKUSIJA, ZAKLJUČAK I IZVOD** (na srpskom i engleskom jeziku). U **Teorijskom delu** disertacije opisani su mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize, kao i uticaj različitih faktora na kinetiku heterogene fotokatalize (*početna koncentracija reaktanta, elektron-akceptori i njihova uloga u rekombinaciji, pH rastvora, masena koncentracija katalizatora, temperatura i drugi*). Poseban odeljak je posvećen dopovanju katalizatora. **Ekperimentalni deo** obuhvata četiri odeljka: Hemikalije i rastvori, Fotokatalizatori, Proces fotorazgradnje i Analitičke metode. S obzirom na postojanje izvesnih nedostataka kada je u pitanju primena bliskog UV zračenja, zbog malog procenta njegove zastupljenosti u sunčevom zračenju (svega oko 3%), što ograničava njegovu praktičnu primenu, u okviru poglavlja **Rezultati i diskusija** nakon ispitivanja optimalnih uslova rada, opisana je fotoaktivnost katalizatora TiO_2 Degussa P25 primenom vidljivog zračenja na primeru razgradnje MCP. Pored toga je upoređena efikasnost TiO_2 Degussa P25 primenom vidljive svetlosti sa sunčevim i UV zračenjem, kao i direktnom fotolizom u prisustvu pomenutih izvora zračenja. Međutim, kako se efikasnost katalizatora TiO_2 Degussa P25 uz primenu vidljive svetlosti nije pokazala kao naročito efikasna metoda kada

je u pitanju razgradnja MCPP, MCPA i klopuralida, ispitana je aktivnost TiO_2 dopovanih azotom (sintetisani mokrim i suvim putem) i gvožđem u slučaju sva tri herbicida primenom vidljivog zračenja. Njihova aktivnost je upoređena sa TiO_2 Degussa P25. Takođe je praćena kinetika razgradnje odabranih herbicida direktnom fotolizom uz primenu sunčevog, UV i vidljivog zračenja, kao i u odsustvu svetlosti. Za proučavanje kinetike i mehanizma fotorazgradnje odabranih herbicida primenjeno je više tehnika. Pored tečne hromatografije uz detektor sa nizom dioda (LC–DAD), spektrofotometrijskih i potenciometrijskih merenja, korišćena je tečna hromatografija sa masenim detektorom (LC–MS/MS) kao tehnika za praćenje nastalih intermedijera tokom procesa razgradnje. U daljem radu, radi sticanja potpunijeg uvida u stepen mineralizacije i mehanizam reakcije fotokatalitičke razgradnje herbicida, odabrana je metoda određivanja ukupnog ugljenika (TOC).

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Opšti osvrt

Kao što je poznato, novija istraživanja u oblasti hemijskog tretmana voda, kako otpadnih, tako i vode za piće, usmerena su ka poboljšanju efikasnosti razlaganja organskih jedinjenja rastvorenih ili dispergovanih u vodi, primenom katalitičkih i fotohemijskih metoda. Fotokatalitička razgradnja se pokazala kao vrlo efikasna metoda u mineralizaciji velikog broja pesticida, pa i onih koji sadrže azot i hlor. Metode koje se zasnivaju na stvaranju visoko-reaktivnih radikala koji mogu da mineralizuju organske supstance do jedinjenja koja nisu toksična, kao što su voda i ugljenik(IV)-oksid, nazivaju se zajedničkim imenom viši procesi oksidacije (AOP-Advanced Oxidation Processes) (Chiron i dr., 2000). Ovi procesi se mogu podeliti u dve grupe:

- ◆ homogene reakcije koje uključuju prisustvo vodonik-peroksida, ozona ili Fentonovog reagensa u sistemu, sa ili bez UV zračenja i
- ◆ heterogene reakcije uz primenu fotoaktivnih poluprovodnika kao fotokatalizatora.

AOP predstavljaju veoma atraktivnu metodu koja se primenjuje za uklanjanje organskih polutanata, kao što su pesticidi iz vode, jer mogu da ih razore, ne samo prevodeći ih u drugi oblik, kao što je to slučaj sa prečišćavanjem vazduha ili adsorpcijom na aktivnom uglju. Proces fotokatalitičke oksidacije predstavljaju put razgradnje toksičnih polutanata u koncentracijama reda veličine $\mu\text{g dm}^{-3}$ ili mg dm^{-3} , kao alternativna metoda za neke reakcije oksidacije kao što je ozonoliza ili oksidacija pomoću H_2O_2 primenom UV zračenja, itd. (Ollis i dr., 1991; Vidal i dr., 1999). Poznato je da TiO_2 -UV proces ima mnogo značajnih prednosti (Herrmann i dr., 1999; Wang i dr., 1999). Heterogena fotokatalitička oksidacija organskih jedinjenja u vodenom rastvoru u prisustvu različitih poluprovodnika kao fotokatalizatora, a posebno TiO_2 , kao i bliskog UV zračenja pruža mogućnost efikasnog tretmana otpadnih voda, vode za piće, površinskih i podzemnih voda,

kao i dobijanja ultračiste vode pogodne za farmaceutsku industriju i mikroelektroniku. Mnoge organske supstance i njihovi intermedijeri se na ovaj način potpuno mineralizuju (Burrows i dr., 2002; Kabra i dr., 2004; Calza i dr., 2005), odnosno razgradnja se odvija, u zavisnosti od strukture polaznog jedinjenja, do ugljenik(IV)-oksida, vode, nitrata, halogenida, fosfata i drugih neorganskih jona. Veoma važan zadatak predstavlja izbor odgovarajućeg poluprovodničkog materijala. Svakako, poluprovodnik mora ispoljiti neke karakteristike, kao što su odgovarajući energetske procep, stabilnost na fotokoroziju, netoksičnost, ekonomsku povoljnost, kao i fizičke osobine koje obezbeđuju njegovu katalitičku aktivnost. U te svrhe su mnogi materijali, kao što su TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , kao i njihove različite kombinacije ispitivani kada je u pitanju razgradnja organskih i neorganskih polutanata. Energetski procep i fizičke osobine nekih poluprovodnika koji se koriste u fotokatalizi dati su u tabeli 1 (Bhatkhande i dr., 2002).

Tabela 1. Energetski procepi poluprovodnika koji se koriste u fotokatalitičkim procesima (Bhatkhande i dr., 2002)

Fotokatalizator	Energetski procep (eV)	Fotokatalizator	Energetski procep (eV)
Si	1,10	TiO_2 (rutil)	3,02
WSe_2	1,20	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3,10
Fe_2O_3	2,20	TiO_2 (anataze)	3,20
CdS	2,40	ZnO	3,20
V_2O_5	2,70	SrTiO_3	3,40
WO_3	2,80	SnO_2	3,50
SiC	3,00	ZnS	3,70

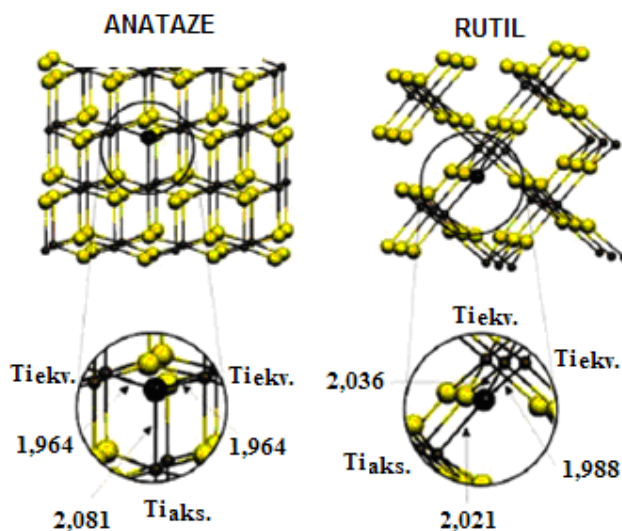
Studije iz oblasti fotokatalitičke aktivnosti nanočestičnih TiO_2 film-elektroda pokazuju da je fotostruja/fotoaktivnost za anataze-kristalnu formu TiO_2 veća u odnosu na rutil pri većim talasnim dužinama i da raste sa opadanjem talasne dužine do oko 300 nm (Shiga i dr., 1998). TiO_2 se pokazao kao veoma dobar fotokatalizator i veoma često se upotrebljava zbog njegove velike fotokatalitičke aktivnosti, hemijske i biološke stabilnosti, nerastvorljivosti u vodi, kiselim i baznim sredinama, otpornosti na fotokoroziju,

netoksičnosti, niske cene i dostupnosti u odnosu na brojne oksidne, sulfidne i druge materijale. Takođe, pogodan je i za rad uz primenu sunčeve svetlosti kao izvora energije (Robert i Malato, 2002), jer se na taj način može izbeći visoka cena UV lampe i električne energije koja se troši. Ova činjenica je naročito bitna kada se govori o njegovoj primeni za oblast Mediterana, gde sunčevo zračenje može da posluži kao prirodni izvor zračenja čineći ove procese povoljnijim i veoma atraktivnim, što je veoma važno za oblast industrijskog menadžmenta. Da bi se jedan fotokatalitički sistem mogao primeniti u industrijskim razmerama, neophodno ga je temeljno proučiti, od ispitivanja u laboratorijskim uslovima do testiranja na tzv. pilot postrojenjima i na kraju u realnim uslovima. Posebna potreba za primenu solarne fotokatalize opisana je u nekoliko preglednih radova iz ove oblasti (Alfano i dr., 2000; Malato i dr., 2002; Robert i Malato, 2002). Solarna platforma u Španiji (Almerija) je veliko postrojenje na teritoriji Evrope koje radi na bazi sunčeve energije i u velikoj meri se primenjuje za solarnu detoksikaciju, kada je u pitanju razgradnja štetnih toksičnih jedinjenja u vodi primenom fotokatalize uz korišćenje solarnih fotona (Malato i dr., 2002). Testiranja ovakvih reaktora, osim u Španiji, rade se još i u laboratorijama za solarnu detoksikaciju voda u Albuquerku, Kaliforniji i u Novom Meksiku (SAD) (Bahnemann, 2004).

2.2. Mehanizam heterogene fotokatalize

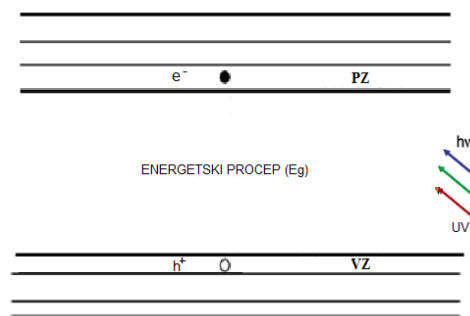
Rutil, anataze i brukit su tri kristalne forme TiO_2 . Rutil je termodinamički najstabilnija modifikacija (za oko 1,2–2,8 kcal mol⁻¹ stabilniji nego anataze). Transformacija rutil-oblika u anataze odvija se na temperaturi u opsegu od 700–1000 °C u zavisnosti od veličine kristala i sadržaja nečistoće. Anataze-oblik je stabilan na nižim temperaturama (javlja se u obliku piramidalne kristalne strukture), dok je rutil (igličast po obliku) dominantan kada je u pitanju sinteza pri visokim temperaturama, uključujući pojedinačne kristale (slika 1). Smanjenje gustine anataze-oblika u poređenju sa rutilom (3,89 g cm⁻³ prema 4,26 g cm⁻³) dovodi do značajnih razlika u mnogim fizičkim osobinama. Tako, anataze ima prednost kada je u pitanju hemijska stabilnost, dostupnost i aktivnost kao fotokatalizatora koji učestvuje u procesima oksidacije. S druge strane, rutil u većoj meri učestvuje u apsorpciji kada je u pitanju bliska UV oblast (350–400 nm), zbog manjeg energetskog procepa (3,0 eV) u odnosu na anataze (3,2 eV). S obzirom da TiO_2

Degussa P25 sadrži 75% anataze i 25% rutil-oblika, prema literaturnim podacima pomenuti katalizator ima veoma visoku fotokatalitičku reaktivnost zahvaljujući sporoj rekombinaciji elektrona i šupljina koju uslovljava pogodan odnos dva kristalna oblika (Muneer i Bahnemann, 2002; Hurum i dr., 2005).



Slika 1. Anataze i rutil-oblik TiO_2 (Di Valentin i dr., 2004)

Ozračivanjem čestica poluprovodnika TiO_2 svetlošću energije veće od energetskog procepa dolazi do nastanka pobuđenih vrsta, tj. parova elektron–šupljina ($e^- - h^+$), šupljina u valentnoj zoni (VZ) i elektrona u provodnoj zoni (PZ) (slika 2), što ujedno predstavlja i početnu fazu u samom procesu fotokatalize:



Slika 2. Dijagram energetskog procepa (nastanak elektrona (e^-) i šupljina (h^+)) ozračivanjem površine poluprovodnika pomoću UV zračenja

Životni vek parova e^-h^+ je svega nekoliko nanosekundi (Bussi i dr., 2002), ali je dovoljno dug da bi se inicirale redoks-reakcije sa poluprovodničkim materijalom u rastvorima ili gasovitim fazama. Nastali parovi e^-h^+ unutar čestice poluprovodnika mogu da se razdvoje, difunduju na površinu poluprovodnika i na taj način učestvuju u reakcijama oksidacije i redukcije organskih (slika 3) i neorganskih jedinjenja ili podležu procesu rekombinacije smanjujući kvantni prinos reakcije, o čemu će biti reči kasnije. U vodenim rastvorima, šupljine na površini TiO_2 reaguju sa OH^- -jonima i molekulima vode adsorbovanim na površini poluprovodnika, pri čemu nastaju $\bullet OH$ -radikali (jednačine 2.2. i 2.3.):

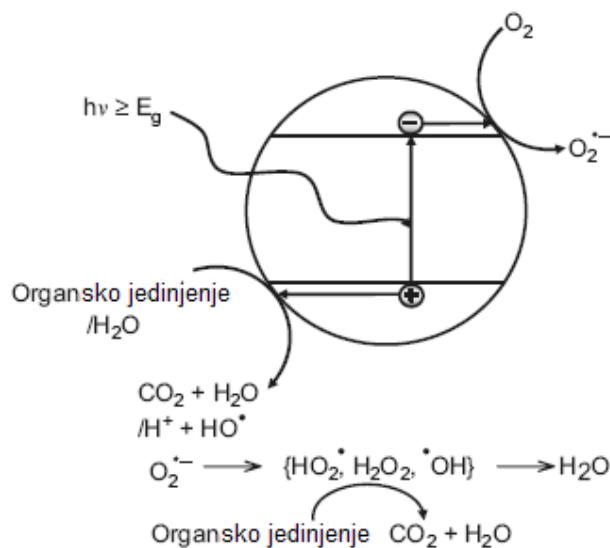


Da bi došlo do oksidacije OH^- -jona i molekula vode adsorbovanih na površini, redoks-potencijal ovih reakcija mora biti niži od potencijala VZ poluprovodnika. Vrednost potencijala VZ zavisi od pH, pri čemu se potencijal VZ menja za -0,059 V po jednoj pH jedinici. Pošto su potencijali oksidacije OH^- -jona i vode adsorbovanih na TiO_2 negativniji od potencijala VZ, oksidacija obe vrste koja dovodi do nastanka $\bullet OH$ -radikala je termodinamički moguća. Nastali $\bullet OH$ -radikali su veoma jaka oksidaciona sredstva (standardni redoks-potencijal +2,8 V) (Bard, 1974) i mogu oksidovati praktično sva organska jedinjenja do mineralnih produkata, tj. do CO_2 i H_2O .

S obzirom da su potencijali oksidacije mnogih organskih jedinjenja niži od potencijala VZ anataze-oblika TiO_2 , moglo bi se očekivati da dolazi do direktne oksidacije organskih jedinjenja šupljinama. Po nekim autorima (Turchi i Ollis, 1990), na osnovu eksperimenata izvedenih u organskim rastvaračima, u kojima ne dolazi do potpune mineralizacije organskog jedinjenja, ovaj proces se ne dešava. Po mišljenju drugih autora (Herrmann i Guillard, 2000) moguća je reakcija direktne oksidacije adsorbovanih reaktanata, kao što su karboksilne kiseline ili njihovi anjoni pomoću šupljina. U slučaju primene TiO_2 za dekontaminaciju voda, upravo zbog prisustva vode, zastupljenost reakcija koje se dešavaju preko $\bullet OH$ -radikala je verovatno veća, mada se ni reakcije direktne oksidacije šupljinama ne mogu zanemariti. Naime, primenom fluorescentne tehnike za kvantitativno određivanje $\bullet OH$ u TiO_2 sa kumarinom ili tereftalnom kiselinom ustanovljeno je da se reakcije oksidacije na TiO_2 odigravaju preko šupljina, a ne preko

\bullet OH-radikala (Ishibashi i dr., 2000). Takođe, pojedini autori navode da zarobljene šupljine i površinski vezani \bullet OH-radikali podjednako učestvuju u mehanizmu fotokatalitičke razgradnje (Du i Rabani, 2003). Šupljine lako prelaze u \bullet OH_{ads}-radikale nakon oksidacije vode adsorbovane na površini, a elektroni iz PZ i molekuli vode su međusobni konkurenti kada je u pitanju preuzimanje šupljina.

Međutim, da bi se fotokatalitički proces uz primenu TiO₂ mogao predložiti kao univerzalna metoda za efikasno uklanjanje organskih polutanata, potrebno je detaljno razmotriti hemiju različitih klasa jedinjenja pri tim uslovima (Sturini i dr., 1996). S obzirom da je hemija takvih procesa složena, pažljiv izbor različitih analitičkih tehnika je važan u cilju praćenja i kontrole svih faza transformacije polaznog jedinjenja, kako bi se identifikovali i eventualno nastali štetni intermedijeri i svakako da bi se interpretirao sam reakcioni mehanizam. Poznato je da nestanak polutanta u prvoj fazi fotorazgradnje nije dovoljan, jer tokom samog procesa heterogene fotokatalize može doći do nastanka različitih organskih intermedijera. Novonastala jedinjenja sama po sebi mogu biti toksičnija i u nekim slučajevima mnogo stabilnija od polaznog jedinjenja (Parra i dr., 2000), te je stoga potrebno pratiti proces fotorazgradnje do kompletnog uklanjanja svih nastalih intermedijera, tj. do potpune mineralizacije.



Slika 3. Mehanizam fotorazgradnje (Karunakaran i Dhanalakshmi, 2008)

U radu autora Turchi i Ollis (1990) data je shema fotokatalitičkog reakcionog mehanizma za razgradnju organskih kontaminanata u vodi. Primarni oksidansi u ovakvim

sistemima su $\bullet\text{OH}$ -radikali. Predložena su četiri moguća reakciona mehanizma, svi bazirani na reakcijama u kojima učestvuju $\bullet\text{OH}$ -radikali. Faze pretpostavljenih mehanizama su sledeće:

(i) Pobuđivanje katalizatora fotonima energije veće od energetske procepa uz nastanak elektrona i šupljina (jednačina 2.1.);

(ii) Adsorpcija na površini katalizatora i rešetki kiseonika (O_L^{2-}):

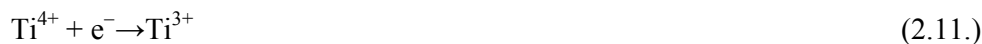


gde R_1 predstavlja organski molekul, $\text{R}_{1\text{ads}}$ predstavlja adsorbovan organski molekul;

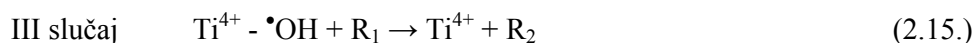
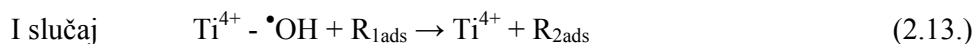
(iii) Rekombinacija parova $e^- - h^+$ uz oslobađanje toplote:



(iv) "Zarobljavanje" šupljina i elektrona:



Napad $\bullet\text{OH}$ -radikala (adsorbovanih ili slobodnih) pri različitim uslovima (adsorbovane ili slobodne organske specije) prikazan je sledećim jednačinama:



Reakcije drugih radikala:



Zbog složenosti reakcija nastanka radikala koje se dešavaju u procesima fotokatalize, teško je predložiti reakcionu shemu koja bi obuhvatila sve nastale intermedijere. Takođe, mali broj informacija je dostupan kada je u pitanju reakcioni mehanizam fotokatalitičke razgradnje pesticida primenom simulirane ili prirodne sunčeve svetlosti. Zbog toga je predmet proučavanja grupe autora, koji je zasnovan na identifikaciji nastalih produkata razgradnje (Konstantinou i Albanis, 2003) bio fokusiran na tipu mehanizma pojedinih klasa pesticida (tabela 2).

Tabela 2. Lista herbicida mineralizovanih primenom fotokatalize u prisustvu TiO_2 , glavni reakcioni putevi i produkti transformacije (PT) (Konstantinou i Albanis, 2003)

Herbicid	Reakcioni put	Produkti transformacije (PT)
s-Triazin (s-Tr)		
Atrazin	Oksidacija alkilnog niza	Amido i dealkilovani-(s-Tr)
Ametrin	Dealkilacija	Hidroksi-(s-Tr)
Cianazin	Dekarboksilacija	Amelin
Irgarol	Deaminacija	Cijanurinska kiselina
Propazin	Hidroksilacija	
Prometrin		
Prometon		
Simazin		
Sulfoniluree (Su)		
Hlorosulfuron	Otkidanje sulfonil-urea funkcionalne grupe	Hidroksi-Su
Cinosulfuron	s-Triazin reakcioni put	Dealkilovana-Su
Triasulfuron		Melamin
Tifensulfuron		Cijanurinska kiselina

Tabela 2. Nastavak

Tiokarbamati (TK)		
Butilat	Otkidanje amino grupe	Amino i karboksi-PT
Cikloat	Oksidacija S-alkil grupe	Keto i dealkilovani-TK
EPTC	Oksidacija preko nastanka perokso-radikala	Sulfokso i dealkilovani-PT
Eptam	S i O zamena sa N(C)OS grupom	S-izomeri TK
Molinat		
Tiokarbazil		
Tiobenkarb		
Vernolat		
Vapam		
Amidi, anilidi		
3,4-dihlorpropioamid alahlor	Dehlorinacija	Hidroksi, alifatični-PT
Propahlor	Raskidanje amidne grupe	Amino-PT
Propanil	Oksidacija uz nastanak perokso-radikala	Dehlorovani-PT Dealkilovani-PT Ciklizacioni-PT
Feniluree (FU)		
Hlortoluron	Hidroksilacija	Hidroksi-FU
Diuron	Oksidacija	Fenil-hidroksiurea
Fenuron	Dekarboksilacija	Derivati anilina
Izoproturon		
Monuron		
Metobromuron		
Fenoksi-kiseline		
MCPA	Hidroksilacija	Hidroksi-fenoksi kiseline
Propoksur	Dekarboksilacija	Hlorofenoli Hinoidalne strukture Karboksilne kiseline

Različite boje u tabeli se odnose na odgovarajuće klase jedinjenja, njihove reakcione puteve i produkte razgradnje.

2.3. Kinetika heterogene fotokatalize

Veći broj autora ukazuje na činjenicu da je brzina razlaganja različitih organskih zagađivača primenom procesa fotokatalitičke oksidacije, u prisustvu ozračenog TiO₂, u skladu sa Langmuir–Hinshelwood-ovim (L–H) kinetičkim modelom (Al-Ekabi i Serpone, 1988; Turchi i Ollis, 1989; D' Oliveira i dr., 1990; Mills i Le Hunte, 1997; Topalov i dr.,

1999; Son i dr., 2004). Prema ovom modelu brzina reakcije, R ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), je proporcionalna stepenu prekrivenosti površine katalizatora organskim supstratom:

$$R = -dc/dt = k\Theta = kKc_0/(1+Kc_0) \quad (2.20.)$$

gde su: k – konstanta brzine reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$),

K – ravnotežna konstanta adsorpcije ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$),

c_0 – početna koncentracija supstrata (mol dm^{-3}) i

Θ – stepen prekrivenosti površine katalizatora supstratom.

Integracijom jednačine 2.20. od c_0 do c u vremenskom intervalu od 0 do t dobija se izraz:

$$\ln(c_0/c) + K(c_0 - c) = kKt \quad (2.21.)$$

Jednačina 2.21. predstavlja zbir kinetičkih jednačina reakcije prvog i nultog reda. Njihov doprinos ukupnoj brzini reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanata. Pri nižim početnim koncentracijama supstrata drugi član postaje zanemarljivo mali u odnosu na prvi i tada je:

$$\ln(c_0/c) = k't \quad (2.22.)$$

gde je $k' = kK$, tj. prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (Turchi i Ollis, 1990; Theurich i dr., 1996; Fernández-Ibáñez i Malato, 1999; Qourzal i dr., 2008). Ovaj izraz daje linearnu zavisnost između $\ln c$ i vremena ozračivanja.

Pri višim koncentracijama reaktanta pri kojima se postiže zasićenje površine katalizatora (kada je $Kc_0 \gg 1$), izraz 2.20. se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda:

$$-dc/dt = k \quad (2.23.)$$

2.4. Uticaj različitih faktora na kinetiku heterogene fotokatalize

Na osnovu rezultata dosadašnjih istraživanja uočava se uticaj različitih faktora na efikasnost fotorazgradnje. Neki od njih se ističu po svojoj važnosti, a to su: početna koncentracija i vrsta reaktanta, tip elektron-akceptora i njegova koncentracija, pH rastvora, masena koncentracija i tip fotokatalizatora, temperatura, veličina čestica, konfiguracija reaktora, intenzitet UV svetlosti, jonska sila, itd.

2.4.1. Početna koncentracija reaktanta

Početna koncentracija reaktanta ima značajan uticaj na efikasnost fotokatalitičkog procesa. Kao što je rečeno, L–H model predstavlja zavisnost brzine reakcije od početne koncentracije reaktanta. Ovaj model se može primenjivati u slučajevima kada se fotokatalitičke reakcije odigravaju na površini čestice i u tom slučaju adsorpcija u velikoj meri utiče na brzinu reakcije (Chen i Ray, 1999). Ispitivanja pokazuju dobru usaglašenost rezultata kod većine proučavanih sistema. Brzina razlaganja raste do oko 10^{-3} mol dm⁻³ i pri višim koncentracijama dostiže maksimalnu vrednost. Međutim, u nekim slučajevima povećanje početne koncentracije reaktanta dovodi do smanjenja brzine njegove razgradnje (Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006). Atiqur Rahman i Muneer (2005) nalaze da brzina razgradnje reaktanta raste sa povećanjem koncentracije od 0,25 do 0,5 mmol dm⁻³ (za pikloram), zatim od 0,2 do 0,56 mmol dm⁻³ (za dikambu) i od 0,25 do 0,34 mmol dm⁻³ (za floumeturon). Dalje povećanje početne koncentracije reaktanta dovodi do smanjenja brzine razgradnje. Ova pojava može biti posledica povećanja početne koncentracije reaktanta, pri čemu se više molekula organske supstance adsorbuje na površini TiO₂. Naime, s obzirom da intenzitet svetlosti, vreme ozračivanja i masena koncentracija katalizatora ostaju konstantni, koncentracija O₂^{•-} i •OH na površini TiO₂ se ne povećava i kao posledica toga dolazi do smanjenja efikasnosti fotorazgradnje sa daljim povećanjem njegove koncentracije. Do sličnih rezultata su došli Qamar i dr. (2006)

ispitujući uticaj početne koncentracije herbicida triklopira i daminozida na brzinu njihove razgradnje. Zapaženo je da sa povećanjem početne koncentracije do $0,75 \text{ mmol dm}^{-3}$ u slučaju oba herbicida raste i brzina razgradnje, dok sa daljim povećanjem njihove koncentracije brzina razgradnje opada. Pojednostavljen oblik L–H jednačine obično se koristi za tumačenje rezultata velikog broja laboratorijskih ispitivanja, međutim, pojedini autori smatraju da je za utvrđivanje reda reakcije potrebno uzeti u obzir i druge faktore, kao što su: intenzitet svetlosti, koncentracija katalizatora, koncentracija kiseonika, itd. (Turchi i Ollis, 1990, Mills i Moris, 1993). Takođe, izvestan broj autora ukazuje na polured reakcije kada je u pitanju praćenje kinetike fotokatalitičke razgradnje pesticida. Naime, u slučaju kada se početne koncentracije reaktanta razlikuju, konstanta brzine se ne može opisati prvim redom reakcije. Ovakav slučaj je utvrđen u radu autora Marinas i dr. (2001), gde je uočeno da se fotokatalitičko razlaganje insekticida – akaricida (formetanat) može opisati poluredom reakcije. Isto tako, polured reakcije se može primeniti i kada je u pitanju fotokatalitička razgradnja herbicida sulfoniluree u vodenoj suspenziji TiO_2 (Vulliet i dr., 2003), zatim u slučaju interakcije HCOOH i Pt-TiO_2 (Raskó i dr., 2004) ili pri fotokatalitičkoj oksidaciji etanola na TiO_2 (Piera i dr., 2002). Takođe, u slučaju fotokatalitičkog razlaganja fluoksipira, derivata piridinske kiseline, u vodenoj suspenziji TiO_2 (Aramendía i dr., 2005), primenjen je isti model ukazujući na mogućnost adsorpcije reaktanta na katalizatoru preko dva aktivna mesta. Dakle, kada dva aktivna mesta učestvuju u adsorpciji, Θ se može izraziti kao:

$$\Theta = (Kc)^{1/2} / [1 + (Kc)^{1/2}] \quad (2.24.)$$

Pri velikim razblaženjima, $Kc^{1/2} \ll 1$, izraz 2.20. postaje:

$$R = k\Theta = k[(Kc)^{1/2} / (1 + (Kc)^{1/2})] \approx k(Kc)^{1/2} = k_{\text{app}} c^{1/2} \quad (2.25.)$$

gde je k_{app} prividna konstanta brzine reakcije. Integraljenjem ove jednačine od $t = 0$ (c_0) do t (c), dobija se izraz:

$$R = -dc/dt = k_{\text{app}} c^{1/2} \Rightarrow (c_0^{1/2} - c^{1/2}) = k_{\text{app}} t / 2 \quad (2.26.)$$

Prema jednačini 2.26., dobija se linearna zavisnost $(c_0^{1/2} - c^{1/2})$ prema t .

2.4.2. Elektron-akceptori i njihova uloga u rekombinaciji

Jedan od nedostataka prethodno opisanog sistema u odeljku 2.2. je svakako mogućnost rekombinacije parova e^-h^+ unutar svake čestice čime se kao što je naglašeno, smanjuje kvantni prinos reakcije. Ova pojava je naročito izražena u odsustvu odgovarajućeg elektron-akceptora ili elektron-donora (Qamar i dr., 2006).

U slučaju TiO_2 , PZ i VZ potiču od O 2p i Ti 3d stanja. Pri vrlo niskim temperaturama rekombinacija parova e^-h^+ je spora. Tako, na primer, na 4,2 K fotogenerisani elektroni i šupljine bivaju zarobljeni u unutrašnjosti i na površini hidratisanog polikristalnog anataze-oblika TiO_2 (Thompson i Yates, 2006). Naime, elektroni bivaju zarobljeni na lokalizovanim Ti^{4+} -mestima pri čemu nastaje Ti^{3+} u unutrašnjosti materijala, dok šupljine bivaju zarobljene u vidu O^- -jona ispod površine, prema jednačini 2.27. (Kitano i dr., 2007). Na 90 K, fotogenerisani elektroni i šupljine ispoljavaju duži životni vek koji traje satima a, takođe, postoji direktna linearna zavisnost između koncentracije fotogenerisanih elektrona (Ti^{3+} -jona) i šupljina (O^- -jona) u pobuđenom tzv. "charge-transfer" kompleksu ($Ti^{3+}-O^-$)*.



Međutim, na sobnoj temperaturi proces rekombinacije fotogenerisanih parova e^-h^+ je veoma izražen (Thompson i Yates, 2006), te se reaktanti adsorbuju na površini poluprovodnika radi efikasnog procesa fotokatalize. Šupljine reaguju sa adsorbovanim organskim molekulima uslovljavajući nastanak reaktivnih intermedijera (Tamaki i dr., 2006), koji preko niza reakcija dovodi do nastanka ugljenik(IV)-oksida i vode (Sene i dr., 2003; Iliev i dr., 2006; Iliev i dr., 2007; Teoh i dr., 2007). PZ koja sadrži adsorbovane molekule kiseonika dovodi do nastanka visoko-reaktivnih $O_2^{\bullet-}$ -radikala (Thompson i Yates, 2006). U vodenoj sredini, pored $O_2^{\bullet-}$ dolazi do nastanka visoko-reaktivnih vrsta, kao što su $\bullet OH$ -radikali (redukcioni potencijal 2,80 V), HO_2^{\bullet} (vodonik-peroksidni-radikal) i H_2O_2 , koji takođe oksiduju organske molekule.

Rekombinacija se obično sprečava razdvajanjem slobodnih nosilaca naelektrisanja i "hvatanjem" elektrona pomoću odgovarajućeg elektron-akceptora. Brze reakcije sa

fotogenerisanim elektronima suzbijaju rekombinaciju parova e^-h^+ , čime se povećava efikasnost oksidacionih procesa fotorazgradnje. Kao elektron-akceptor najčešće se koristi molekulski kiseonik koji uslovljava nastanak $O_2^{\bullet-}$ (jednačina 2.28.):



Nastali superoksidni anjon u kiseloj sredini daje:

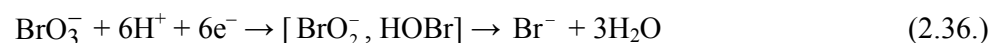


Novonastali radikal najčešće u reakciji rekombinacije daje H_2O_2 , koji u odsustvu kiseonika može predstavljati novi izvor $\bullet OH$ -radikala:



Na ovaj način je moguće uticati na efikasnost fotorazgradnje. Utvrđeno je da je fotokatalitička aktivnost gotovo u potpunosti suzbijena u odsustvu kiseonika (Gao i dr., 2002).

Pored kiseonika, u te svrhe se može koristiti i H_2O_2 , $KBrO_3$ i $(NH_4)_2S_2O_8$ (Muneer i dr., 1999; Muneer i dr., 2001; Muneer i Bahnemann, 2002; Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006). Osim što efikasno suzbija rekombinaciju parova e^-h^+ preuzimajući elektrone iz PZ i na taj način doprinosi razdvajanju naelektrisanja (jednačina 2.31.), H_2O_2 predstavlja i izvor dodatnih $\bullet OH$ -radikala koji nastaju u reakciji sa elektronima iz PZ poluprovodničke čestice (jednačine 2.31. i 2.32.). Reakcijom druga dva pomenuta elektron-akceptora sa elektronima nastaju jako oksidujućii radikali $SO_4^{\bullet-}$ i BrO_2^{\bullet} (jednačine 2.33.–2.35.), koji takođe povećavaju kvantni prinos $\bullet OH$ -radikala u reakcijama u kojima se kao fotokatalizator koristi TiO_2 (Muneer i dr., 1999):

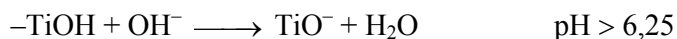
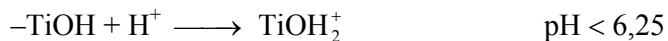


Takođe, u nekim slučajevima se pokazalo da višak H_2O_2 može da dovede do nastanka perokso-kompleksa i na taj način da izazove suprotan efekat smanjujući efikasnost procesa fotorazgradnje (Poulios i dr., 1998). Iz tog razloga je poželjno ustanoviti optimalnu koncentraciju pomenutog elektron-akceptora kako bi se postigao maksimalan efekat. Tako ovi autori navode da sa povećanjem koncentracije H_2O_2 raste i efikasnost razgradnje herbicida triklopira, sve dok se ne dostigne optimum u intervalu od $1,5\text{--}3,0\text{ mmol dm}^{-3}$, nakon čega sa daljim povećanjem koncentracije H_2O_2 brzina razgradnje opada. Jain i Shrivastava (2008) su, takođe, ispitivali uticaj koncentracije H_2O_2 ($0,2\text{--}1,4\text{ mmol dm}^{-3}$) na brzinu fotorazgradnje boje cijanozina, pri čemu je nađeno da je optimum $1,2\text{ mmol dm}^{-3}$, tj. da dodatkom veće koncentracije pomenutog elektron-akceptora brzina reakcije ostaje konstantna. Osajima i dr. (2008) su pratili uticaj koncentracije H_2O_2 ($0,1\text{--}1,0\text{ mmol dm}^{-3}$) na fotokatalitičku razgradnju herbicida imazapira. U ovom slučaju, nakon dostignute maksimalne brzine razgradnje pomenutog herbicida pri koncentraciji H_2O_2 od $0,5\text{ mmol dm}^{-3}$, sa daljim povećanjem koncentracije H_2O_2 brzina razgradnje opada. Takođe, isti autori navode da je optimalna koncentracija $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pri fotokatalitičkoj razgradnji imazapira $5,0\text{ mmol dm}^{-3}$. Na osnovu prethodno izloženih rezultata, može se konstatovati da efekat ispitivanih elektron-akceptora zavisi kako od prirode reaktanta čija se razgradnja prati, tako i od primenjene količine elektron-akceptora.

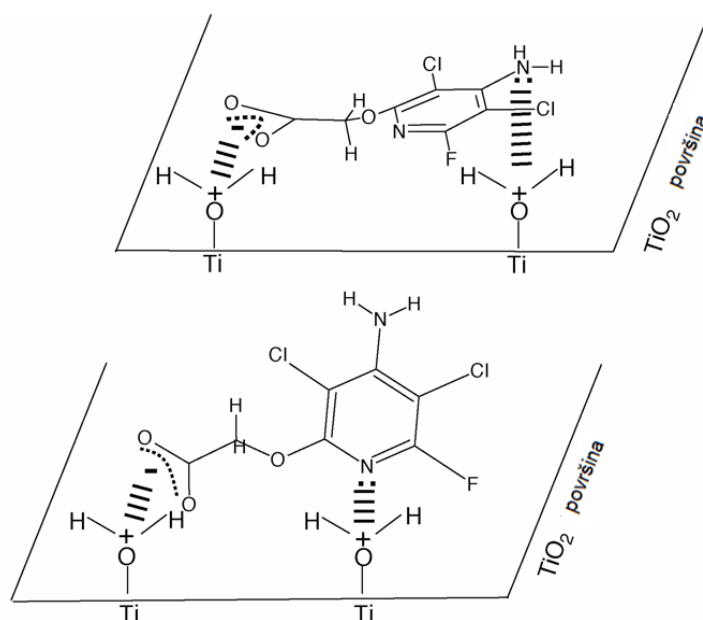
2.4.3. pH rastvora

pH rastvora je jedan od najvažnijih faktora u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama, s obzirom da utiče na površinsko naelektrisanje fotokatalizatora, kao i na veličinu agregata njegovih čestica i predmet je brojnih ispitivanja (Theurich i dr., 1996; Muneer i dr., 2001; Muneer i Bahnemann, 2002; Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006; Singh i dr., 2007; Chu i dr., 2007). Razmatranje efekta pH-vrednosti na fotokatalitičku razgradnju je veoma složeno zbog uticaja brojnih faktora, kao što su elektrostatičke interakcije između površine poluprovodnika, molekula rastvarača, reaktanta i radikala nastalih tokom reakcionog procesa. Kao što je poznato, izoelektrična tačka za TiO_2 Degussa P25 je pri pH 6,25 (Qamar i dr., 2006), što znači da je pri višim vrednostima pH površina čestica negativno naelektrisana (TiO_2^-), dok je pri nižim pozitivno

naelektrisana (TiO_2^+). S obzirom na to da su površinske grupe TiO_2 amfoternog karaktera, može se napisati sledeća kiselinsko-bazna ravnoteža (Wang i dr., 2000; Muneer i Bahnmann, 2002):



Ova pojava utiče na adsorpciju reaktanta i na brzinu njegove razgradnje. Tako na primer, fluoksipir ($\text{p}K_a$ je 2,2) u svojoj strukturi sadrži karboksilnu grupu i dva atoma azota, jedan u piridinskom jezgru, a drugi u amino grupi. Prema autorima (Aramendía i dr., 2005), u slučaju pomenutog herbicida veza sa katalizatorom se može ostvariti preko karboksilne grupe, kao i preko oba azotova atoma (slika 4).



Slika 4. *Moguće interakcije između aktivnih centara na površini TiO_2 i fluoksipira*

S druge strane, Poullos i dr. (1998) ističu postojanje samo jedne vrste interakcije i to preko karboksilne grupe u slučaju fotokatalitičke razgradnje triklopir (p*K*_a je 2,93), takođe herbicida iz klase derivata piridinske kiseline, u vodenoj suspenziji TiO_2 . Atiqur Rahman i Muneer (2005) su ispitali uticaj pH na fotokatalitičku razgradnju tri pesticida: piklorama, dikambe i fluometurona. U sva tri slučaja razgradnja teče brže u kiseljoj sredini

u odnosu na neutralnu i baznu, zbog anjonskog oblika reaktanta koji je dominantan. U slučaju razgradnje 2-naftola (Qourzal i dr., 2008), primećeno je da sa povećanjem pH-vrednosti rastvora brzina razgradnje najpre opada, a zatim raste dostižući maksimalnu efikasnost pri pH 11. Veća efikasnost razgradnje može se objasniti nastankom većeg broja $\cdot\text{OH}$ sa povećanjem koncentracije OH^- . Kao što se može videti, efikasnost razgradnje reaktanta pri različitim pH-vrednostima rastvora zavisi od mnogobrojnih činilaca i kao što je rečeno njegovo tumačenje predstavlja veoma složen zadatak.

2.4.4. Masena koncentracija katalizatora

Masena koncentracija katalizatora je važan faktor kada su u pitanju fotokatalitički procesi u suspenziji TiO_2 (Dionysiou i dr., 2000; Rachel i dr., 2002; Herrmann i dr., 2002). Sa povećanjem masene koncentracije katalizatora raste efikasnost fotorazgradnje sve dok se ne dostigne optimalna vrednost. Povećanje koncentracije katalizatora iznad optimalne vrednosti teorijski ne utiče na efikasnost procesa, jer je sva dostupna svetlost već iskorišćena. Međutim, u nekim slučajevima, previsoka koncentracija fotokatalizatora može da dovede do agregacije čestica TiO_2 , što ima za posledicu smanjenje broja aktivnih mesta na površini katalizatora (Dionysiou i dr., 2000; Topalov i dr., 2004). Povećanje zamućenosti rastvora i rasipanje svetlosti od strane čestica može biti drugi razlog za smanjenje brzine razgradnje pri višim koncentracijama katalizatora. Optimalna masena koncentracija TiO_2 varira u širokom opsegu (0,15 do 2,5 g dm^{-3}) u zavisnosti od fotokatalizovanog sistema, oblika fotoreaktora i geometrije izvora zračenja (Chen i Ray, 1999; Dillert i dr., 1999; Herrmann i dr., 1999). Pored toga, povećanje zamućenosti rastvora i rasipanja svetlosti od strane čestica može, takođe, biti razlog smanjenja brzine razgradnje (Vione i dr., 2005). Takođe, pri masenim koncentracijama katalizatora većim od optimalne, intenzitet UV zračenja se smanjuje zbog smanjenja stepena prodiranja svetlosti usled povećanja količine katalizatora, što je uslovljeno ukupnim smanjenjem efikasnosti procesa (Wong i Chu, 2003).

Kada je u pitanju imobilisani TiO_2 , jedan od značajnih faktora koji se javlja je optimalna debljina filma katalizatora. Povećanje debljine filma ima za posledicu povećanje verovatnoće rekombinacije elektrona i šupljina i time uzrokuje smanjenje efikasnosti

razgradnje (Chen i Dionysiou, 2008), što je u suprotnosti sa pretpostavkom da se efikasnost katalizatora povećava sa porastom debljine filma.

2.4.5. Temperatura

Zavisnost brzine reakcije fotorazgradnje od temperature se u većini slučajeva može prikazati Arenijusovom jednačinom. Obično se mali uticaj temperature na brzinu fotokatalitičke razgradnje objašnjava niskom vrednošću energije aktivacije u poređenju sa uobičajenim reakcijama. U najvećem broju slučajeva sa povećanjem temperature, povećava se i brzina fotorazgradnje (Inel i Okte, 1996; Ochuma i dr., 2007). Tako, vrednosti ukupne prividne energije aktivacije fotokatalitičke oksidacije različitih jedinjenja se kreću u opsegu od 5,5 do 28,4 kJ mol⁻¹ (Chen i Ray, 1999; Herrmann, 2005; Lair i dr., 2008). U slučaju primene debljih filmova TiO₂ kao fotokatalitičkih poluprovodnika, energija aktivacije je oko 2,5 kJ mol⁻¹ (Mills i dr., 2003). Obično su niske vrednosti za energiju aktivacije karakteristične za srednji temperaturni opseg od 20 do 80 °C. Međutim, pri vrlo niskim temperaturama (od -40 do 0 °C), vrednost energije aktivacije je veća (Herrmann, 2005). Nasuprot tome, pri višim temperaturama (≥ 70 do 80 °C) za različite tipove fotokatalitičkih reakcija, aktivnost opada i vrednost prividne energije aktivacije postaje negativna. Ova pojava se može objasniti pomoću već opisanog L–H mehanizma. Opadanje temperature uslovljava adsorpciju koja predstavlja spontanu egzotermnu pojavu, pri čemu θ teži 1, dok je $Kc \gg 1$. Pored toga, opadanje temperature takođe poboljšava adsorpciju konačnog reakcionog proizvoda, dok njegova desorpcija dovodi do suzbijanja reakcije. Nasuprot tome, sa porastom temperature iznad 80 °C egzotermna adsorpcija reaktanta je smanjena što praktično onemogućava odvijanje reakcije. Shodno tome, temperaturni optimum se kreće od 20 do 80 °C, pri čemu zagrevanje nije potrebno kada su u pitanju fotokatalitičke reakcije koje se odvijaju u vodenim sistemima kao i procesi prečišćavanja voda, jer nije potrebno dodatno trošenje energije za zagrevanje vode koja poseduje veliki toplotni kapacitet.

2.4.6. Ostali faktori

Smanjenje *veličine čestica fotokatalizatora* dovodi do povećanja specifične površine, a time i povećanja broja aktivnih mesta na površini poluprovodnika. U česticama nano-dimenzija rekombinacija fotogenerisanih parova e^-h^+ je znatno sporija u odnosu na difuziju slobodnih nosilaca naelektrisanja iz unutrašnjosti čestice do površine, što doprinosi većoj fotokatalitičkoj efikasnosti (Ollis i dr., 1989). Pojedini autori (Anpo i Takeuchi, 2003) su izvodili ispitivanja na TiO_2 prahu veoma malih dimenzija, kao i na različitim binarnim oksidima. Nađeno je da nanočestice TiO_2 manje od 10 nm ispoljavaju znatno veću fotokatalitičku aktivnost, što se objašnjava kvantnim efektom (Anpo i Takeuchi, 2003). Ova pojava se pripisuje modifikaciji elektronske strukture fotokatalizatora, kao i postojanju fotogenerisanih parova e^-h^+ i njihovoj efikasnoj raspodeli, što dovodi do poboljšanja njegovih osobina u odnosu na TiO_2 prah. Da manje čestice povećavaju fotokatalitičku aktivnost, potvrđuju i rezultati drugih autora (Carneiro i dr., 2005). Naime, što je veličina čestica manja, površina katalizatora je veća, pa je kraći put prelaska parova e^-h^+ iz unutrašnjosti na površinu čestica. To dovodi do smanjenja mogućnosti rekombinacija pomenutih parova, a samim tim i do povećanja fotokatalitičke aktivnosti.

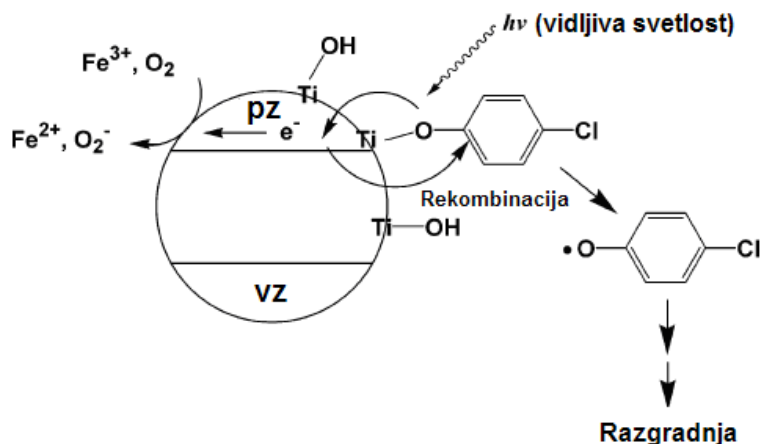
Konfiguracija reaktora je jedan od faktora koji, takođe, može u velikoj meri da utiče na brzinu reakcije fotokatalize. Neophodno je napomenuti da se fotokatalitički reaktori razlikuju od konvencionalnih po tome što izvor UV ili Vis zračenja koriste za ekscitaciju fotokatalizatora. Kao izvor se može upotrebiti veštačka ili sunčeva svetlost. Jedan od ključnih elemenata pri projektovanju fotokatalitičkih reaktora je njegova geometrija i oblik primenjenog fotokatalizatora u zavisnosti od toga da li je u pitanju suspenzija ili je katalizator nanet u tankom sloju na nekom nosaču (Anderluh, 2003; Bahnemann, 2004). Prednost primene suspenzija se ogleda u malom padu pritiska u reaktoru, većoj dostupnoj površini katalizatora i dobrom prenosu masa polutanata iz fluida na fotokatalizator. Glavni nedostatak primene suspenzija je potreba za odvajanjem katalizatora. Primena fiksiranog katalizatora najčešće ima za posledicu smanjenu efikasnost. Iako su mnogi aspekti primene fotokatalitičkih reaktora ispitani, još uvek u potpunosti nisu ispitane sve pojave koje prate procese koji se u njima odvijaju, pogotovu kada je u pitanju obrada otpadnih voda.

Uticao prisustva **neorganskih anjona** je, takođe, predmet brojnih istraživanja zbog njihove adsorpcije na površini fotokatalizatora, što uzrokuje smanjenje brzine fotorazgradnje, dok se prema drugim autorima (Theurich i dr., 1996) ovaj uticaj može zanemariti. Hu i dr. (2003) su ispitivali uticaj različitih anjona na fotokatalitičku razgradnju azo-boja procion crveno MX-5B i katjonsko plavo X-GRL. Utvrđeno je da pri pH 2,4, dodatak SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , ClO_4^- i F^- povećava brzinu obezbojavanja u oba slučaja, dok pri pH 10,8 prisustvo navedenih anjona inhibira fotokatalitičku oksidaciju i razgradnju pomenutih reaktanata. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da neorganski anjoni utiču na brzinu fotorazgradnje boja svojom adsorpcijom na površini katalizatora i zarobljavanjem šupljina i $\bullet\text{OH}$ -radikala. Da prisustvo anjona, kao što su Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , inhibira brzinu fotokatalitičke razgradnje trihloretilena, potvrđuju i rezultati drugih autora (Burns i dr., 1999). Takođe, utvrđeno je da povećanje jonske sile rastvora smanjuje adsorpciju 4-hlorbenzoeve kiseline na površini TiO_2 (Dionysiou i dr., 2000). Međutim, značajniji uticaj na brzinu mineralizacije ispitivanog jedinjenja nije uočen, na osnovu čega autori zaključuju da brzina reakcije ne zavisi samo od količine čestica adsorbovanih na površini katalizatora, već i od koncentracije čestica u električnom dvosloju, kao i od koncentracije naelektrisanih ili reaktivnih vrsta (npr. šupljine, elektroni, $\bullet\text{OH}$). Rezultati, takođe, govore u prilog dodatku kalijum-nitrata za održavanje jonske sile konstantnom pri niskim vrednostima pH pošto se pokazalo da pri ovim uslovima joni kalijuma i nitratni joni, čak i pri visokim koncentracijama ne inhibiraju reakciju razgradnje, kao što to čine hlorid, sulfat i fosfat. Naime, Wang i dr. (1999) su proučavanjem fotokatalitičke razgradnje 2-hlorfenola i 2-nitrofenola došli do zaključka da pri pH 3 dolazi do znatne inhibicije reakcije hloridnim jonima, što nije slučaj sa nitratnim i sulfatnim jonima.

2.5. Dopovanje fotokatalizatora

Pored svih navedenih prednosti, TiO_2 ima i određeni nedostatak kada je u pitanju njegova primena. Naime, kao što je poznato, zbog velikog energetskog procepa od 3,2 eV (anataze-oblik), odnosno 3,0 eV (rutil-oblik), veoma mali udeo zraka iz bliske UV oblasti sunčeve svetlosti, svega oko 3–4% biva iskorišćen u toku fotokatalitičkog procesa, što dovodi do zaključka da je TiO_2 praktično neaktivan u prisustvu sunčeve svetlosti.

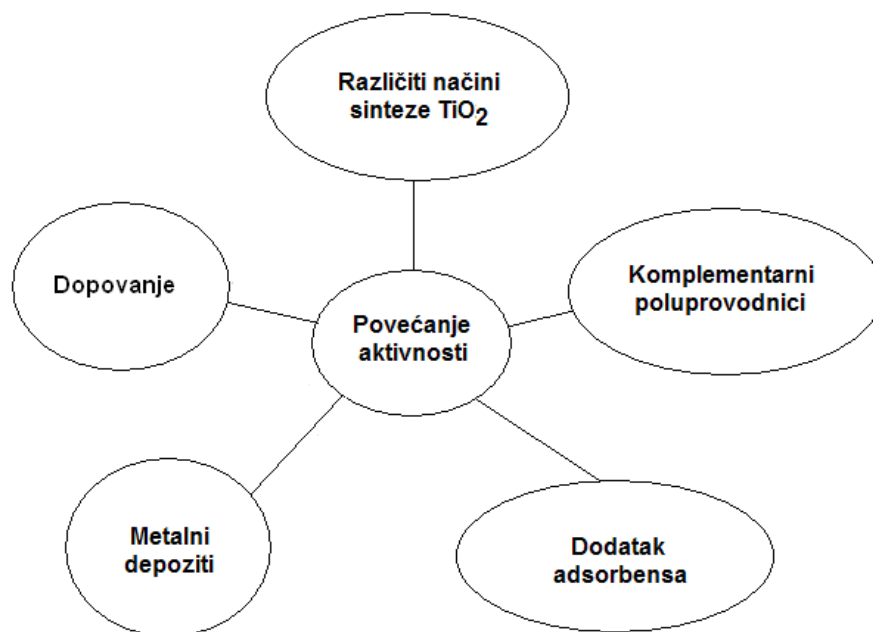
U nekim ranijim studijama, međutim, saopšteno je da TiO_2 ispoljava fotokatalitičku aktivnost primenom vidljivog zračenja, iako samo jedinjenje koje se razgrađuje ne apsorbuje vidljivu svetlost (Li i dr., 2001; Agrios i dr., 2003; Agrios i dr., 2004; Cho i dr., 2004; Kim i Choi, 2005). Li i dr. (2001) pripisuju pomenutu aktivnost vidljivog zračenja formiranju kompleksa na površini H_2O_2 - TiO_2 sistema, koji kao takav apsorbuje vidljivu svetlost. Cho i dr. (2004) nalaze da nastali kompleksi između nejonskih surfaktanata sadrže polioksietilenske grupe (Brij) pri čemu površina TiO_2 ispoljava aktivnost pri redukciji CCl_4 i Cr(VI) -jona primenom vidljive svetlosti. Pored toga, isti autori uočavaju široku oblast apsorpcije (320–500 nm) u rastvoru Brij- TiO_2 . Agrios i dr. (2003, 2004) i Kim i Choi (2005), takođe nalaze da homologe serije hlorfenola i fenolnih jedinjenja formiraju prelazne komplekse sa TiO_2 . Na slici 5 je prikazano tumačenje nastanka jednog takvog kompleksa. Naime, površinski kompleks TiO_2 -4-hlorfenol biva pobuđen vidljivom svetlošću i to direktnim transferom elektrona iz 4-hlorfenola u PZ TiO_2 , što je praćeno i serijom reakcija razgradnje 4-hlorfenola. Ovakav transfer elektrona predstavlja direktan prelaz bez nastanka ekscitovanog oblika 4-hlorfenola. Jedan način je da elektron injektovan u PZ dospeva do odgovarajućeg elektron-akceptora, a drugi je da se rekombinuje sa površinskim kompleksom i na taj način se zatvara ciklus.



Slika 5. Površinski kompleks nastao između 4-hlorfenola i TiO_2 primenom vidljive svetlosti (Kim i Choi, 2005)

Ipak, s obzirom na činjenicu da je relativno mali broj fotokatalitičkih reakcija proučavan u prisustvu TiO_2 primenom vidljivog zračenja, mehanizam ovakvih reakcija je još prilično nepoznat.

Međutim, u velikom broju slučajeva TiO_2 je neaktivan u prisustvu vidljivog zračenja (Kim i Choi, 2005; Kobayakawa i dr., 2005) i na taj način ograničava praktičnu primenu TiO_2 kao fotokatalizatora. Ova pojava u velikoj meri zavisi od tipa primenjenog reaktanta (Kim i Choi, 2005). Zbog toga je posvećena velika pažnja modifikaciji TiO_2 u cilju poboljšanja njegove fotokatalitičke efikasnosti. U literaturi su opisani različiti načini modifikacije TiO_2 (slika 6).

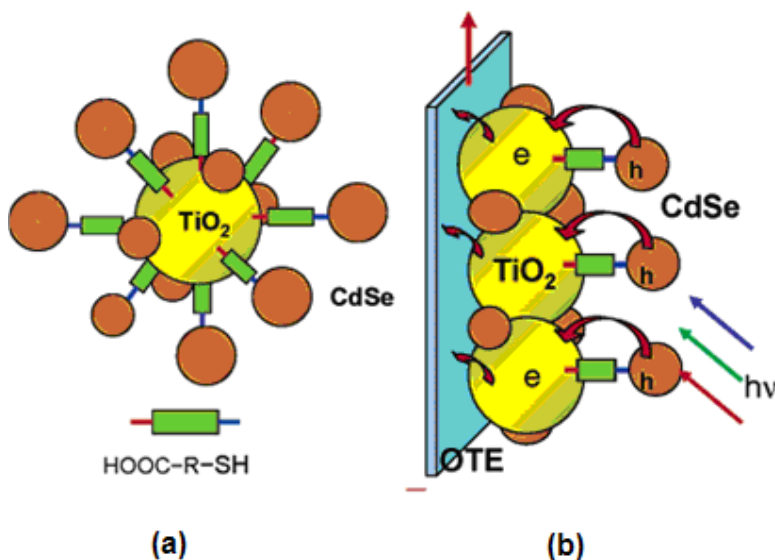


Slika 6. Načini poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 (Agrios i Pichat, 2005)

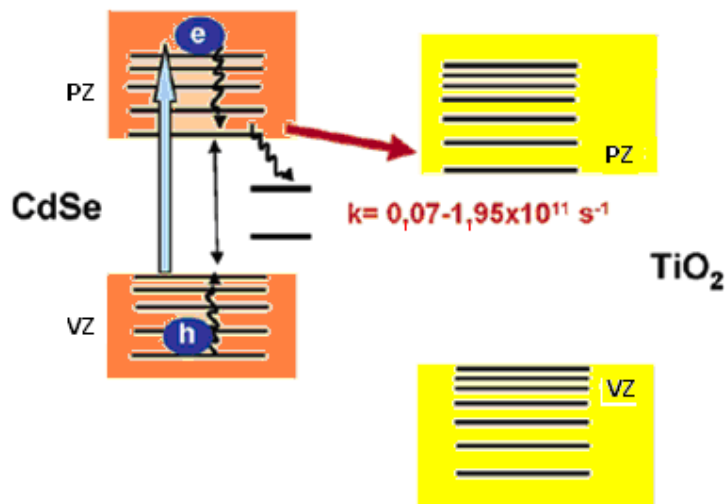
Smanjenje rekombinacije usled povećanja razdvajanja naelektrisanja može nastati **kuplovanjem** dva poluprovodnika odgovarajućih potencijala, kada su u pitanju PZ i VZ (Di Paola i dr., 2000; Bessekhoud i dr., 2004). Efekat nastaje kao rezultat prelaska elektrona i šupljina iz jednog poluprovodnika u drugi. U slučaju kada su oba poluprovodnika ozračena, elektroni se akumuliraju u nižoj PZ jednog poluprovodnika, a šupljine u VZ drugog poluprovodnika. Ovi procesi razdvajanja naelektrisanja su veoma brzi i svakako doprinose značajnom povećanju efikasnosti oksidacije i redukcije adsorbovanih organskih jedinjenja na površini poluprovodničkog materijala.

Poluprovodnici kao što su: CdS, PbS, Bi_2S_3 , CdSe i InP (Robel i dr., 2006), koji apsorbuju svetlost iz vidljivog dela spektra, mogu poslužiti za **senzitivizaciju** poluprovodnika, kao što su TiO_2 ili SnO_2 . Kombinujući spektroskopske i fotoelektrohemijske tehnike, Robel i dr. (2006) su demonstrirali mogućnost upotrebe CdSe

za senzitivaciju čestica, kao i filma TiO_2 (slika 7), prelaskom elektrona iz PZ CdSe u čestice TiO_2 brzinom od $0,073-1,95 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (slika 8).



Slika 7. (a) Povezivanje CdSe i čestice TiO_2 pomoću bifunkcionalnog modifikatora površine; (b) sistem za apsorpciju svetlosti koji se sastoji od filma TiO_2 funkcionalizovan sa CdSe na optički transparentnoj elektrodi (OTE) (Robel i dr., 2006)



Slika 8. Deaktivacija eksitovanih elektrona iz p- i s-stanja u CdS (Robel i dr., 2006)

Kako bi pomenuti katalizatori postali aktivniji u oblasti vidljivog zračenja, veoma često se primenjuje senzitivacija istih pomoću boja (Chatterjee i Dasgupta, 2005). Pojedini

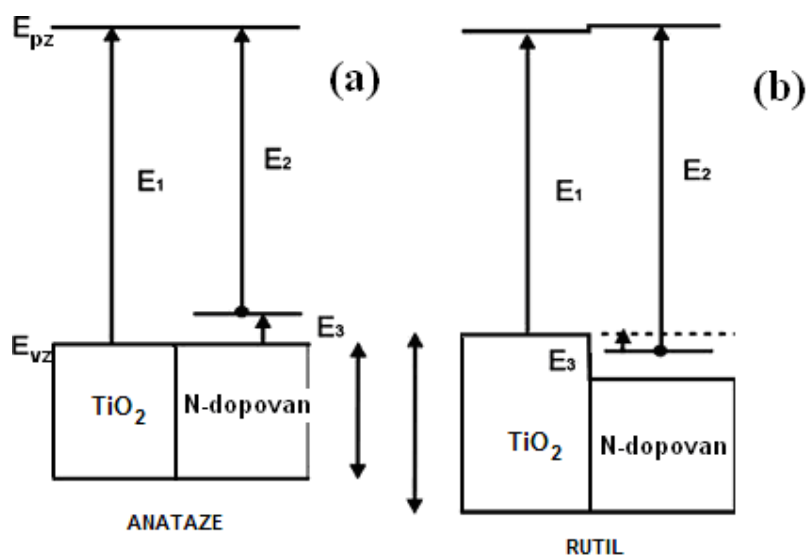
autori navode da se polutanti koji se nalaze u zagađenim vodama mogu razgraditi pomoću boja kao senzitizera na poluprovodničkim nosačima (Iliev, 2002; Chatterjee i Mahata, 2001, 2002; Mele i dr., 2003; Chatterjee i Mahata, 2004). Fenoli i njihovi derivati koji predstavljaju brojnu klasu polutanata, takođe se mogu razgraditi na ovaj način (Iliev, 2002; Mele i dr., 2003).

Iliev (2002), takođe detaljno proučava u svom radu razgradnju fenola i fenolnih jedinjenja primenom ftalocijanin-kompleksa na poluprovodničkim nosačima kao što su TiO_2 i Al_2O_3 . Zapaža se da se fenoli razgrađuju do jedinjenja kao što su fumarna, maleinska i mravlja kiselina. Detektovana smeša kiselina u završnom procesu razgradnje ukazuje da ne dolazi do potpune oksidacije fenola pri datim uslovima, kao i da je količina kiseonika teorijski potrebna za kompletnu razgradnju fenola veća od one količine koja se iskoristi za razgradnju u praksi. Proces oksidacije fenola uz upotrebu bilo kog ftalocijanin-kompleksa bez metala, uz katalizator TiO_2 , dešava se u baznoj sredini pri pH 9. Tokom oksidacije nastaje *p*-benzohinon, koji predstavlja jedan od osnovnih intermedijernih produkata tokom razgradnje reaktanta. Pomenuti intermedijer se dalje veoma lako oksiduje u baznoj sredini, čak i u odsustvu katalizatora. Međutim, u mraku nije konstatovana katalitička aktivnost pomenutog kompleksa u prisustvu TiO_2 . Takođe, sam TiO_2 ne ispoljava katalitičku aktivnost ako se ozračuje svetlošću $\lambda \geq 450$ nm (Iliev, 2002).

Osim upotrebe boja u cilju senzitivacije TiO_2 , u iste svrhe mogu da se koriste kako metalni joni kao što je Fe^{3+} , tako i nemetalni (Chatterjee i Dasgupta, 2005).

Jedan od načina poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti u oblasti vidljivog zračenja je svakako smanjenje energetskog procepa katalizatora, što se postiže **dopovanjem** poluprovodničkih materijala odgovarajućim elementima, kao što je npr. azot (slika 9a) i mnogi drugi (Agrios i Pichat, 2005).

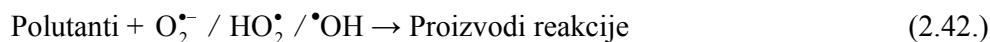
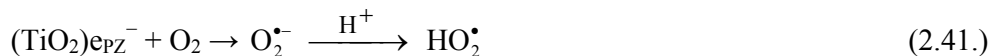
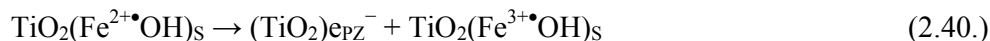
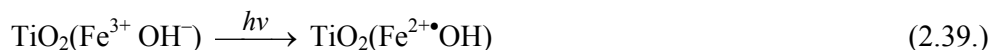
Dopovanjem se može poboljšati efikasnost fotokatalitičke razgradnje formiranjem novih strukturnih veza ili smanjenjem rekombinacije fotogenerisanih parova $e^- - h^+$, a sve u cilju povećanja kvantnog prinosa reakcije.



Slika 9. Shematski prikaz elektronske strukture TiO₂ i N-dopovanog anataze i rutil TiO₂ (Di Valentin i dr., 2004)

2.5.1. Dopovanje TiO₂ metalnim jonima

Dopovanje katalizatora metalnim jonima (alkalnih, zemnoalkalnih, prelaznih i dr. metala) predstavlja jedan od načina za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti procesa. Nađeno je da FeCl₃ i FeCl₃-TiO₂ sistemi učestvuju u fotorazgradnji organskih jedinjenja. Međutim, manja brzina razgradnje je dobijena u slučaju primene samog FeCl₃ (Chatterjee i Dasgupta, 2005). Kada je u pitanju katalizovana reakcija pomoću FeCl₃, fotosenzitizacija jonskog kompleksa (Fe³⁺ OH⁻) dovodi do nastanka •OH-radikala i Fe²⁺, koji zatim reaguju sa rastvorenim kiseonikom pri čemu nastaju O₂^{-•} i Fe³⁺ (jednačine 2.37. i 2.38.). U sistemu FeCl₃-TiO₂, dolazi do fotoaktivacije površinski adsorbovanih Fe³⁺ OH⁻ i nastanka •OH-radikala (Fe²⁺•OH)_s adsorbovanih na površini TiO₂ (jednačina 2.39.). Nadalje, TiO₂(Fe²⁺•OH) dovodi do injektovanja naelektrisanja u provodnu zonu TiO₂, kao što je prikazano u jednačini 2.40. Ponovni napadi ovih radikala, koji su jaki oksidansi, na aromatično jezgro doprinose boljoj oksidaciji aromatičnih jedinjenja (Domínguez i dr., 1998). Visoka aktivnost koja se javlja u slučaju FeCl₃-TiO₂ sistema može se objasniti prisustvom kiseonika kao hvatača elektrona iz provodne zone dovodeći do nastanka O₂^{-•} i HO₂[•]-radikala (jednačina 2.41.). Predloženi mehanizmi razgradnje u slučaju oba sistema, FeCl₃ i FeCl₃-TiO₂, dati su sledećim jednačinama (Domínguez i dr., 1998):



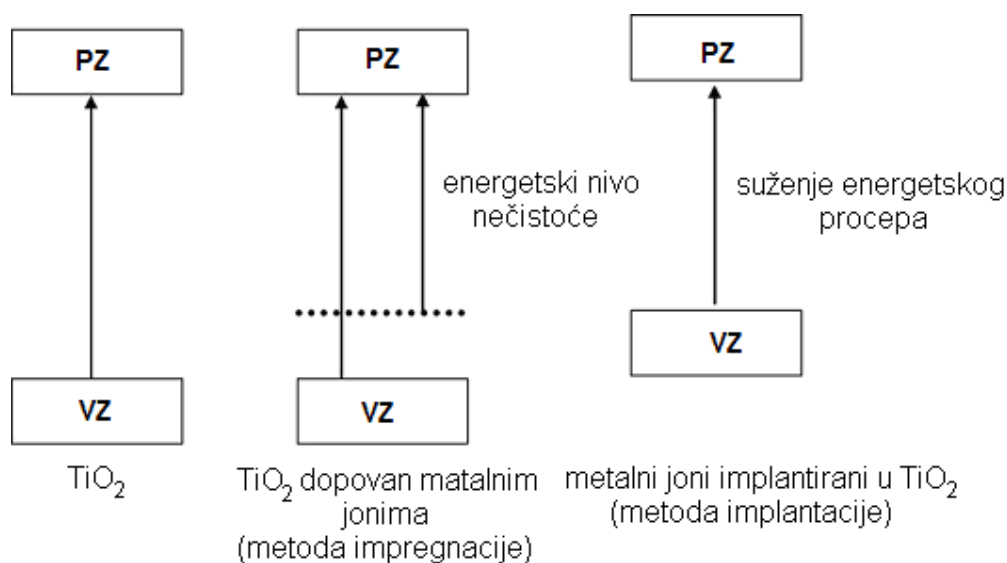
U procesu senzitivizacije TiO_2 pored Fe^{3+} -jona mogu učestvovati i drugi metalni joni, što omogućava da katalizator apsorbuje svetlost iz vidljivog dela spektra. Postoji više načina za ugradnju metalnih jona u TiO_2 , od kojih su u ovom slučaju opisana dva osnovna:

- ◆ fizička implantacija bombardovanjem fotokatalizatora snopom metalnog jona visoke energije i
- ◆ hemijsko dopovanje TiO_2 metalnim jonima sol-gel metodom.

2.5.1.1. Fizička implantacija metalnih jona u fotokatalizator

U slučaju implantacije metalnih jona u fotokatalizator, njegove elektronske osobine se modifikuju tako da počinje da apsorbuje svetlost iz vidljivog dela spektra (slika 10). Bombardovanjem TiO_2 metalnim jonima iz serije prelaznih metala kao što su: V, Cr, Mn, Fe, itd., dolazi do pomeranja apsorpcionog spektra TiO_2 ka većim talasnim dužinama (slika 11). Do ovog vida pomeranja dolazi nakon kalcinacije TiO_2 u koji je implantiran metalni jon i to u prisustvu kiseonika na oko 720–820 K. Efikasnost jona koji se koriste u te svrhe data je sledećim redosledom: $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ (Anpo i Takeuchi, 2003). Katalizatori implantirani metalnim jonima apsorbuju u oblasti od 400–600 nm što omogućava da dobro funkcionišu i u vidljivom delu spektra. Tako na primer, saopšteno je da u prisustvu vidljivog zračenja fotokatalizator TiO_2 sa implantiranim jonima Cr fotorazgrađuje NO pri 275 K do N_2 , O_2 i N_2O sa dobrom linearnom zavisnošću u odnosu na vreme ozračivanja. Pri istim uslovima, TiO_2 bez Cr ne pokazuje nikakvu aktivnost. Isto tako je utvrđeno da kada je isti broj metalnih jona implantiran u TiO_2 primenom visoke energije akceleracije, joni su dublje insertovani i samim tim je i fotokatalitička aktivnost TiO_2 veća. Takođe je uočeno da povećanje broja metalnih jona implantiranih u unutrašnjosti TiO_2 povećava

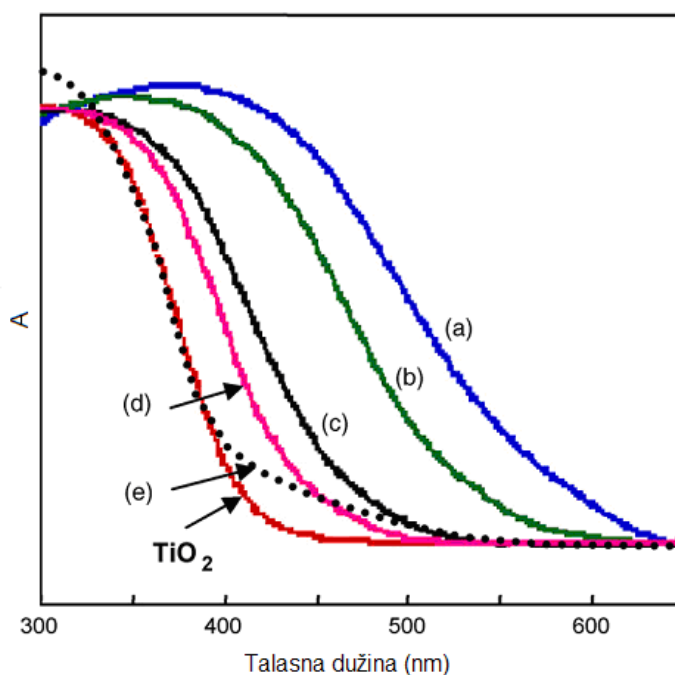
fotokatalitičku efikasnost ovog katalizatora primenom vidljivog zračenja, dostižući maksimum i zatim opada sa daljim povećanjem broja implantiranih metalnih jona. Studije koje se odnose na implantirane TiO_2 katalizatore pokazuju da se metalni joni inkorporiraju u rešetku TiO_2 umesto Ti-jona. Ova pojava ukazuje da je modifikovanje elektronske strukture TiO_2 implantacijom metalnih jona blisko povezano sa jakom i dugotrajnom interakcijom između TiO_2 i implantiranih metalnih jona, a ne sa nastankom energetskog nivoa nečistoće unutar energetskog procepa katalizatora, koji često dovodi do agregacije klastera metalnih oksida (Anpo i Takeuchi, 2003).



Slika 10. Struktura TiO_2 , hemijsko dopovanje TiO_2 pomoću jona i fizička implantacija jona u TiO_2 (Kitano i dr., 2007)

Yamashita i dr. (2002) su ispitali efikasnost TiO_2 u koji su implantirani metalni joni (V^+ , Mn^+ i Fe^+) pri fotorazgradnji 2-propanola primenom vidljivog zračenja. Pomeranje apsorpcione trake TiO_2 sa implantiranim jonima vanadijuma ka vidljivoj oblasti je prikazano na slici 11. Nađeno je da u slučaju primene katalizatora V- TiO_2 dolazi do potpune mineralizacije 2-propanola koji se razgrađuje do acetona i kasnije do CO_2 i H_2O . Takođe, isti autori navode da u TiO_2 sa implantiranim metalnim jonima dolazi do smanjenja energetskog procepa katalizatora, čime je omogućena apsorpcija vidljive svetlosti. Međutim, fotokatalitička aktivnost TiO_2 i V- TiO_2 je veoma slična kada se kao izvor ozračivanja koristi UV zračenje i takođe dovodi do kompletne mineralizacije 2-

propanola. Ovo ukazuje da implantirani metalni joni u ovom slučaju ne služe kao rekombinacioni centri parova e^-h^+ , što svakako zavisi od količine implantiranih jona.



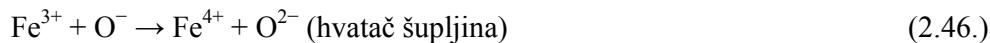
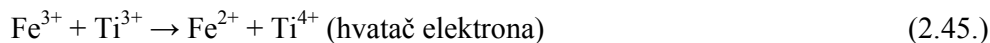
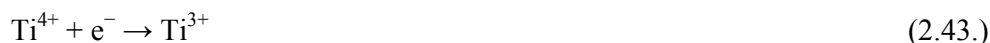
Slika 11. Difuziono-refleksioni UV-Vis spektri TiO_2 sa implantiranim jonima: (a) V, (b) Cr, (c) Fe, (d) Ni, koncentracija katalizatora je $1,3 \mu\text{mol g}^{-1}$. (e) TiO_2 dopovan jonima Cr, koncentracija katalizatora je $4,9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Kitano i dr., 2007)

2.5.1.2. Dopovanje katalizatora sol-gel metodom

Sol-gel metoda je jedna od najpogodnijih za pripremanje nanočestičnih materijala. Ugradnja aktivnog metala u sol tokom faze geliranja dovodi do toga da metal stupa u direktnu interakciju sa nosačem, što uslovljava specifične katalitičke osobine materijala. Wu i Chen (2004) saopštavaju da dopovanje vanadijumom predstavlja obećavajući metod kada je u pitanju fotokatalitička aktivnost TiO_2 primenom vidljivog zračenja. Nanočestični TiO_2 dopovan vanadijumom pripremljen je korišćenjem modifikovane sol-gel metode i primenjen je za razgradnju dve boje, kristal-violeta i metilenskog plavog. Povećanje koncentracije vanadijuma dovodi do povećanja apsorpcije svetlosti iz vidljivog dela spektra. Rezultati njihovih studija ukazuju da vanadijum prisutan u V^{4+} stanju ili zamenjuje Ti^{4+} ili je utisnut u šupljine koje postoje u samoj strukturi TiO_2 . Fuerte i dr. (2002)

saopštavaju pripremu i primenu mešanog oksida titana i volframa u fotokatalitičkoj razgradnji toluena primenom sunčeve svetlosti. Na ovaj način dopovan TiO_2 je pripremljen korišćenjem metode mikroemulzije, koja omogućava ugradnju i do 20 at.% W u odgovarajuće položaje anataze-oblika TiO_2 . Fotokatalitička aktivnost kombinovanih Ti–W oksida se povećava proporcionalno sa povećanjem sadržaja W i dovodi do poboljšanja optičkih osobina anataze-oblika koji je pripremljen na isti način (Fuerte i dr., 2002). Brezova i dr. (1997) su ispitali efikasnost fotokatalitičke razgradnje fenola primenom TiO_2 dopovanog metalom koji je nanet na stakleno vlakno. Fotokatalizatori su pripremljeni u slojevima sol–gel metodom i naneti na stakleno vlakno. Utvrđeno je da u slučaju M^{n+} - TiO_2 brzina razgradnje fenola zavisi od pH-vrednosti sistema. Brzina razgradnje je ista u intervalu pH od 2 do 10, ali pri $\text{pH} > 10$, brzina razgradnje značajno opada verovatno zbog nemogućnosti adsorpcije fenoksi jona na negativno naelektrisanu Pt- TiO_2 površinu. Rezultati refleksionih spektara, u skladu sa očekivanjima, ukazuju da prisustvo metalnih jona u fotokatalizatoru značajno utiče na optičke osobine TiO_2 , što uslovljava pomeranje spektara ka većim talasnim dužinama.

Dobro je poznato da male količine Fe^{3+} -jona mogu da posluže kao hvatači fotogenerisanih elektrona i šupljina i na taj način da spreče rekombinaciju parova $e^- - h^+$, koji nastaju prema jednačini 2.1. (Yu i dr., 2003):



Mnoga ispitivanja ukazuju da fotokatalitička aktivnost TiO_2 dopovanog gvožđem u velikoj meri zavisi od koncentracije dopanta. Naime, veća količina Fe^{3+} -jona dovodi do povećanja rekombinacije parova $e^- - h^+$, što uslovljava smanjenje fotokatalitičke aktivnosti (Navío i dr., 1991). Naime, iznad optimalne koncentracije Fe^{3+} -joni postaju centri za rekombinaciju fotogenerisanih elektrona i šupljina. Ova pojava se pripisuje činjenici da se sa povećanjem količine Fe^{3+} -jona zarobljava i veća količina elektrona i šupljina, s tim da zarobljeni slobodni nosioci naelektrisanja mogu lako da se rekombinuju kroz kvantni tunel (Zhang i dr., 1998). U slučaju kada je količina Fe^{3+} -jona velika, tada je veća i količina grupisanih Fe^{3+} u tankom filmu, što rezultuje kraćim rastojanjem između dva aktivna mesta. Naime, šansa za višestruko zarobljavanje slobodnih nosilaca naelektrisanja postaje

veća i njihovo vreme prelaska iz unutrašnjosti na površinu katalizatora postaje duže, što opet vodi ka povećanju brzine rekombinacije.

Takođe, u slučaju većih čestica rekombinacija predstavlja dominantan proces. Činjenica je da sa smanjenjem veličine čestice površina postaje veća, a samim tim je i dužina prelaznog puta para e^-h^+ iz unutrašnjosti na površinu čestice manja, a brzina veća. Na taj način smanjuje se mogućnost za rekombinaciju elektrona i šupljina, što istovremeno znači da se fotokatalitička aktivnost povećava (Carneiro i dr., 2005).

Kada je u pitanju korišćenje Fe^{3+} -jona kao dopanta, autori dolaze do različitih rezultata. Palmisano i dr. (1994) nalaze da Fe^{3+} -joni kao dopanti ne pokazuju značajniji efekat kada je u pitanju fotokatalitička oksidacija 4-nitrofenola, dok Choi i dr. (1994) dolaze do zaključka da mala količina Fe^{3+} povećava fotokatalitičku aktivnost TiO_2 u oksidaciji hloroforma. Zhang i dr. (1998) saopštavaju da optimalna koncentracija Fe^{3+} -dopanta u velikoj meri zavisi od veličine čestica TiO_2 , kao i to da optimalna koncentracija Fe^{3+} -jona opada sa povećanjem veličine čestica.

Veoma važno je naglasiti da svi metali koji se ugrađuju u fotokatalizator ne ispoljavaju isti efekat kada je u pitanju brzina razgradnje reaktanta. Utvrđeno je da metali kao što su Li ili Pt kojima se vrši dopovanje TiO_2 , značajno doprinose povećanju brzine fotorazgradnje fenola (Brezova i dr., 1997). Ovo je u vezi sa visokom vrednošću konstante adsorpcije dobijenom u slučaju dopovanja fotokatalizatora sa Li^+ -jonima. S druge strane, Co^{2+} - TiO_2 , Cr^{3+} - TiO_2 , Mn^{2+} - TiO_2 i Ce^{3+} - TiO_2 (5 mol% $M^{n+} : Ti^{4+}$) su fotokatalitički neaktivni, a veoma slaba aktivnost je ispoljena i kada je u pitanju razgradnja fenola primenom Al^{3+} - TiO_2 i Fe^{3+} - TiO_2 . Naime, metalne jone karakteriše jonski radijus uporedljiv sa jonskim prečnikom Ti^{4+} i za njih je karakteristično da imaju pozitivniji redoks-potencijal u odnosu na potencijal ivice PZ TiO_2 , tako da fotokatalitička aktivnost M^{n+} - TiO_2 značajno opada. Nepovoljan efekat koji nastaje kao posledica dopovanja TiO_2 sa Cr^{3+} se može objasniti činjenicom da se trovalentni i petovalentni joni takođe ponašaju kao centri za rekombinaciju fotogenerisanih naelektrisanja. Pri ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti Pt- TiO_2 primećeno je da je najveća brzina razgradnje u slučaju fenola pri koncentraciji Pt⁰ 1,25 mol%.

Impregnacija TiO_2 solima metala praćena isparavanjem predstavlja još jedan način za nanošenje male količine metalnih jona na površinu TiO_2 . Subba Rao i dr. (2003) su sintetisali i ispitili fotokatalitičku aktivnost TiO_2 koristeći tri tipa metalnih jona: Ag^+ , Cu^{2+} i VO_3^- . Efikasnost ovih fotokatalizatora je ispitana na dva supstrata, Acid Orange7 i

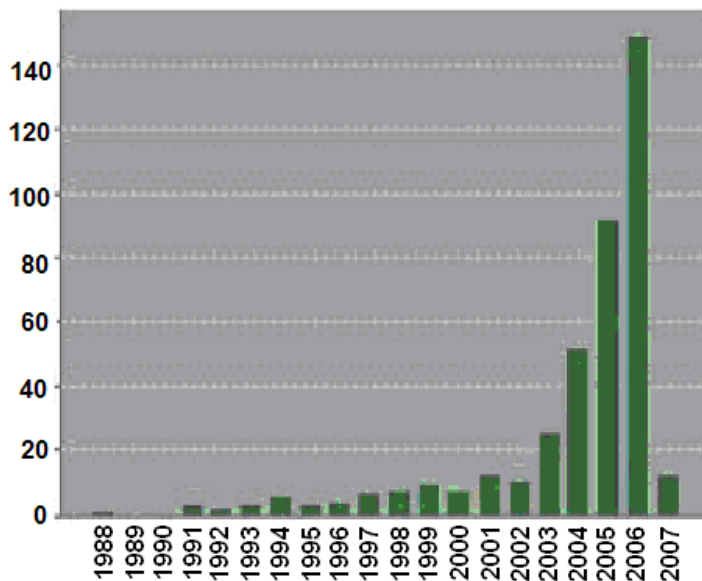
tartrazinu, kao i intermedijeru 3-nitrobenzen-sulfonskoj kiselini. Nađeno je da Ag^+ - TiO_2 sistem ispoljava maksimalnu efikasnost kada je u pitanju razgradnja pomenutih boja. Nešto slabiju efikasnost pokazuje Cu^{2+} - TiO_2 , dok VO_3^- - TiO_2 sistem ima najmanju efikasnost budući da anjon zarobljava pozitivne šupljine. Pored toga, VO_3^- -joni se regenerišu "hvatanjem" elektrona iz PZ, na taj način inhibirajući proces oksidacije pomenutih boja. U slučaju Ag^+ - TiO_2 sistema, Ag^+ prima jedan elektron i nastaje Ag, što smanjuje mogućnost rekombinacije, a time se i aktivnost katalizatora povećava. Ponašanje Cu^{2+} u Cu^{2+} - TiO_2 sistemu je znatno složenije. Cu^{2+} se može redukovati elektronima pri čemu nastaje Cu^+ , ali kasnije se može reoksidovati pozitivnim šupljinama ili $\bullet\text{OH}$ -radikalima. Tako, u prvom koraku dolazi do povećanja oksidacije supstrata, dok u drugom slučaju dolazi do njene inhibicije.

2.5.2. Dopovanje TiO_2 nemetalnim jonima

S obzirom na činjenicu da proces dopovanja pomoću prelaznih metala ima svoje prednosti ali i mane, u poslednje vreme se sve češće kao dopanti koriste nemetali, kao što su sumpor (Umebayashi i dr., 2002), ugljenik (Khan i dr., 2002), fosfor (Lin i dr., 2005), fluor (Yu i dr., 2002), azot (Sato, 1986; Asahi i dr., 2001; Burda i dr., 2003; Irie i dr., 2003a; Diwald i dr., 2004; Bacsá i dr., 2005; Kobayakawa i dr., 2005; Li i dr., 2005; Wang i dr., 2005; Di Valentin i dr., 2007), itd. Na ovaj način omogućava se takođe upotreba vidljivog zračenja, a samim tim i sunčeve svetlosti u fotokatalitičkim procesima, što ima svoju prednost. Jedna od prednosti korišćenja nemetalnih dopanata je znatno manja mogućnost rekombinacije, jer anjoni mnogo ređe predstavljaju centre za rekombinaciju nego što je to slučaj sa metalima. O značaju i porastu broja objavljenih radova iz ove oblasti, kada je u pitanju dopovanje TiO_2 sa nemetalnim dopantima, posebno azotom, govori i studija autora Di Valentin i dr. (2007) (slika 12). Novi radovi iz ove oblasti objavljuju se svakodnevno, ukazujući na veliku važnost ove problematike.

Mnogi autori zapažaju da TiO_2 dopovan azotom doprinosi fotoaktivnosti u vidljivoj oblasti spektra, ali postoje razlike u vezi njihove aktivnosti, kao i nesuglasice po pitanju rezultata do kojih autori dolaze. Dopovanje azotom može se izvesti različitim metodama kao što je implantacija N atoma pomoću jonskih snopova velike energije (Asahi i dr.,

2001), zagrevanje praha TiO_2 u atmosferi amonijaka na 1173 K (Li i dr., 2005), zagrevanje praha TiO_2 sa ureom (Kobayakawa i dr., 2005), zatim hidroliza titanijumovih organskih i neorganskih jedinjenja, kao što su titanium tetraizopropoksid ili titanijum-tetrahlrid u amonijačnom rastvoru (Sato, 1986; Bacsá i dr., 2005), direktna aminacija nanočestičnog TiO_2 sa trietilaminom (Burda i dr., 2003), kao i pomoću sprej-pirolize iz smeše vodenog rastvora koji sadrži TiCl_4 i N-prekursor (urea, guanidin ili amonijačna so) (Li i dr., 2005).



Slika 12. Broj objavljenih radova u kojima se proučava TiO_2 dopovan sa X ($X=N, C, S, F$) sa ISI liste (26. februar 2007.) (Di Valentin i dr., 2007)

Međutim, rezultati o fotokatalitičkoj aktivnosti TiO_2 dopovanog azotom su kontradiktorni, što je verovatno posledica različitog načina sinteze materijala, jer od toga zavisi kvalitet, površina i njegova struktura, tj. da li je u pitanju prah, film ili kristal. Debljina filma takođe može da varira u zavisnosti od sinteze od 80 nm (Okada i dr., 2003) do 750 nm (Suda i dr., 2004). Naime, poželjno bi bilo razviti standardnu metodu testiranja ovakvih materijala koja bi ispitala uticaj sledećih faktora: promenu tipa strukture, određivanje površine i entalpije adsorpcije odgovarajućeg materijala, intenzitet i spektar izvora ozračivanja, kao i osetljivost metode u slučaju određivanja fotoaktivnosti materijala (Yates i dr., 2006). Inače, veoma teško je izvoditi bilo kakva poređenja bez prikaza svih nabrojanih parametara.

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 dopovanog azotom je ispitana na primeru razgradnje metilenskog plavog primenom svetlosti različitih talasnih dužina, pri čemu dobijeni

rezultati ukazuju na to da oba katalizatora, TiO_2 dopovan azotom i TiO_2 u vidu filma pokazuju sličnu aktivnost primenom UV zračenja, dok je primenom vidljive svetlosti, na 500 nm dobijena bolja fotokatalitička efikasnost za N- TiO_2 (Asahi i dr., 2001). Razgradnja acetaldehida uz korišćenje kako $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, tako i TiO_2 je takođe ispitana uz upotrebu oba izvora ozračivanja. Nađeno je da je fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ praha, određena na osnovu izdvajanja CO_2 koji nastaje kao rezultat razgradnje acetaldehida, u funkciji vremena, oko 3 puta veća nego primenom TiO_2 uz ozračivanje vidljivom svetlošću. Takođe je zaključeno da oba katalizatora imaju veoma sličnu aktivnost kada je kao izvor svetlosti korišćeno UV zračenje. Isti autori su na osnovu fotoemisione spektroskopije sa rentgenskim zracima (XPS) dobili veoma slične podatke za ispitivane fotokatalizatore dopovane azotom u vidu filma i praha, pri čemu su dobijena tri pika na 402, 400 i 396 eV (Asahi i dr., 2001). Pored toga je proučena efikasnost različitih uzoraka $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ praha pripremljenih procesom žarenja TiO_2 u NH_3 (67%) u atmosferi argona pri temperaturi od 550–600 °C, za razgradnju metilenskog plavog u prisustvu vidljivog zračenja. Rezultati ovih studija ukazuju na povećanje fotokatalitičke aktivnosti sa povećanjem sadržaja N koji je određen XPS metodom na 396 eV. Takođe nalaze da je za katalitičku aktivnost veoma važan trenutak kada dolazi do promene u kristalnoj strukturi uzorka koja je uslovljena prisustvom velike količine azota.

Druga grupa autora (Irie i dr., 2003a) je proučavala uticaj sadržaja azota na fotokatalitičku aktivnost $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ praha u razgradnji 2-propanola, primenom vidljivog zračenja. $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ prah je pripremljen žarenjem anataze-oblika TiO_2 u vidu praha u prisustvu NH_3 na 550, 575 i 600 °C tokom 3 h. Dobijeni su blede-žuti, žuti i tamno-zeleni prahovi. Iako je ustanovljena kompletna razgradnja 2-propanola u prisustvu $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ($x = 0,05$) primenom vidljive svetlosti, kvantni prinos reakcije je oko 6 puta veći primenom UV zračenja. U slučaju kada azot zamenjuje kiseonik u TiO_2 , pri čemu dolazi do smanjenja energetskog procepa, trebalo bi očekivati sličan kvantni prinos primenom oba izvora ozračivanja. Autori dobijene rezultate tumače nastankom nove N 2p zone u $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ fotokatalizatoru, koja je uža i nalazi se iznad VZ (slika 9a). Naime, ozračivanje pomoću UV svetlosti uslovljava ekscitaciju kako elektrona iz VZ tako i iz novonastale zone, dok se primenom vidljive svetlosti pobuđuju samo elektroni iz novonastale zone. Isti autori navode da sa povećanjem sadržaja azota dolazi do smanjenja razlike u kvantnim prinosima između reakcija primenom pomenutih izvora zračenja. Tako na primer, u slučaju $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ($x = 0,1$) kvantni prinos je oko 2,5 puta veći uz primenu UV zračenja. Smanjenje kvantnog prinosa koje nastaje usled povećanja sadržaja azota u katalizatoru kada je u pitanju

razgradnja 2-propanola primenom oba izvora zračenja, objašnjava se pojavom rekombinacije parova e^-h^+ uslovljenom kiseoničnim vakancijama, tj. mestima gde se vrši dopovanje.

U radu autora Wang i dr. (2005) proučavana je razgradnja fenola primenom TiO_2 dopovanog azotom i vidljive svetlosti. Pokazalo se da je fotokatalitička aktivnost N-dopovanog TiO_2 u anataze-kristalnoj formi veća (oko 35% fenola mineralizovano) u odnosu na TiO_2 Degussa P25 (oko 2% fenola mineralizovano) uz primenu vidljive svetlosti. Nasuprot tome, TiO_2 Degussa P25 je pokazao veću efikasnost (oko 35% fenola mineralizovano) u poređenju sa N-dopovanim TiO_2 (oko 20% fenola mineralizovano) kada je kao izvor ozračivanja korišćena sunčeva svetlost.

Kada je u pitanju ugljenikom modifikovan TiO_2 , Lettmann i dr. (2001) su primenom sol-gel metode sintetisali katalizatore koristeći različite vrste prekursora. Primećeno je da različite vrste alkoksidnih prekursora, primenjenih u procesu sinteze, pokazuju različitu efikasnost kada je u pitanju razgradnja 4-hlorfenola uz vidljivo zračenje. Kao najefikasniji se pokazao katalizator uz $Ti(O-iBu)_4$ kao prekursor (52% *p*-hlorfenola je razloženo) zbog najveće dodirne površine od $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dok je u slučaju TiO_2 Degussa P25 samo 6% *p*-hlorfenola razloženo za isto vreme ozračivanja. Takođe su uočili da ukoliko se katalizatori tokom procesa sinteze sol-gel metodom zagrevaju do visoke temperature ($400 \text{ }^\circ\text{C}$), dolazi do potpune eliminacije ugljenika iz katalizatora tako da on postaje neaktivan u vidljivoj oblasti. Ovo ukazuje na to da stepen fotosenzitizacije katalizatora u vidljivoj oblasti spektra zavisi od sadržaja ugljenika.

Sakthivel i Kisch (2003) su takođe sintetisali katalizatore dopovane ugljenikom, hidrolizom $TiCl_4$ sa tetrabutilamonijum-hidroksidom na odgovarajućoj temperaturi kalcinacije. Utvrđeno je da sadržaj ugljenika dobijen na temperaturi kalcinacije od $400 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 2,98% (TiO_2-C_{1a}), odnosno 0,42% (TiO_2-C_{1b}), dok je u slučaju kada je kalcinacija produžena na 4 h pri temperaturi od $550 \text{ }^\circ\text{C}$, ustanovljen veoma nizak sadržaj ugljenika od 0,03% u uzorku (TiO_2-C_2). Uzorci kalcinirani na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ kompletno mineralizuju 4-hlorfenol primenom vidljivog zračenja (455 nm), dok u slučaju TiO_2-C_2 kao i TiO_2 ne dolazi do kompletne mineralizacije polaznog jedinjenja ni za 3 sata koliko je proces praćen. Nadalje, katalizator TiO_2-C_{1b} prisutan u reakcionoj smeši sa 4-hlorfenolom pokazuje oko 4,5 puta veću aktivnost u poređenju sa TiO_2 primenom difuznog ozračivanja (400–1200 nm). U slučaju razgradnje remazoloma pri istim eksperimentalnim uslovima ta

efikasnost je oko 2 puta veća u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-C}_{1b}$. Takođe je utvrđeno da $\text{TiO}_2\text{-C}_{1b}$ nanesen na filter-papir, fotokatalizuje oksidaciju gasovitog benzena, acetaldehida i CO.

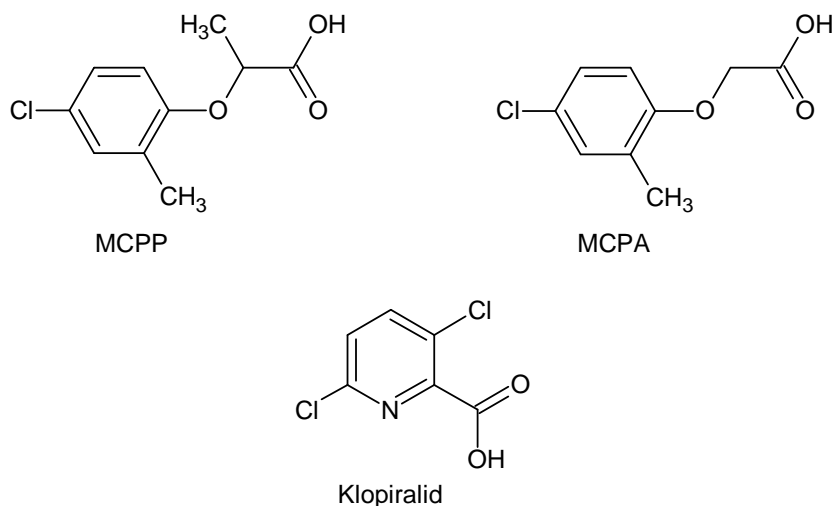
Irie i dr. (2003b) su u svom radu opisali sintezu TiO_2 dopovanog ugljenikom i razgradnju 2-propanola do CO_2 preko acetona primenom vidljivog zračenja (400–530 nm). TiO_2 (anataze) prah dopovan ugljenikom je pripremljen oksidacijom komercijalnog Ti-C praha koji je pakovan u duple aluminijumske retorte na $350\text{ }^\circ\text{C}$ u vazdušnoj atmosferi. Proces je praćen žarenjem u prisustvu O_2 na $600\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 5 h. Nađeno je da direktna oksidacija u prisustvu O_2 na $600\text{ }^\circ\text{C}$, Ti-C prah prevodi u rutil-oblik TiO_2 dopovanog ugljenikom, zbog procesa samosagorevanja čime i temperatura postaje neuporedivo veća nego u slučaju pretvaranja anataze u rutil-oblik. TiO_2 dopovan ugljenikom ispoljava fotokatalitičku aktivnost u razgradnji gasovitog 2-propanola do CO_2 primenom vidljive svetlosti. Međutim, njegov kvantni prinos (0,2%) je daleko manji u odnosu na TiO_2 prah dopovan azotom (2,25%). Manja efikasnost TiO_2 dopovanog ugljenikom može se objasniti pomeranjem gornjih nivoa VZ ka negativnom potencijalu pri smanjenju energetskeg procepa u TiO_2 dopovanom ugljenikom, što dovodi do opadanja oksidacione moći (Irie i dr., 2003b). Navedeni autori takođe nalaze da količina ugljenika od 0,32% nije pogodna kada su u pitanju fotokatalitičke osobine dopovanog poluprovodnika.

Na osnovu literaturnih podataka primenom sumpora kao dopanta dolazi do smanjenja energetskeg procepa TiO_2 (Umebayashi i dr., 2002). Ugrađivanje sumpora u TiO_2 se postiže zagrevanjem TiS_2 praha na 300 ili $600\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 5 h na vazduhu. Nakon žarenja boja uzoraka se menja iz crne u zelenu ($300\text{ }^\circ\text{C}$) i belu ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Rezultati difrakcije rentgenskih zraka (XRD) potvrđuju prisustvo anataze-forme kod žarenih uzoraka. Na osnovu rezultata izračunavanja procepa metodom "ab initio" primenom "super-cell" pristupa koji je pogodan za TiO_2 , VZ i PZ sadrže obe orbitale Ti 3d i O 2p. Zbog cepanja Ti 3d orbitala do t_{2g} i e_g stanja, PZ se deli na gornju i donju. Međutim, kada je u pitanju TiO_2 dopovan sumporom, S 3p stanje je u manjoj meri delokalizovano, tako da u velikoj meri doprinosi nastanku VZ sa O 2p i Ti 3d stanjima. Kao posledica mešanja S 3p stanja sa VZ dolazi do povećanja širine same VZ. Smanjenje energetskeg procepa se pripisuje prisustvu sumpora kao dopanta. Energetski procepi izračunati za $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ i TiO_2 su 1,4 i 2,3 eV (Umebayashi i dr., 2002). Razgradnja metilenskog plavog uz upotrebu TiO_2 dopovanog sumporom i primenom vidljive svetlosti prikazana je u nekoliko radova (Ohno i dr., 2003; Umebayashi i dr., 2003). Ohno i dr. (2004) su saopštili u svom radu rezultate razgradnje 2-metilpiridina i metilenskog plavog uz upotrebu TiO_2 (rutil) dopovanog C^{4+} i

S⁴⁺-jonima. Rezultati fotokatalitičke oksidacije pomenutih supstrata ukazuju da je uz upotrebu TiO₂ (rutil) kodopovanog sa C⁴⁺ i S⁴⁺-jonima brzina razgradnje oko 2 puta veća nego kada je u pitanju anataze-oblik TiO₂ u širokom opsegu svetlosti uključujući blisku UV i vidljivu oblast zračenja. Objavljeni rezultati imaju veliki značaj kada je u pitanju smanjenje zagađenja, primenom vidljivog zračenja uz korišćenje rutil-oblika TiO₂.

2.6. Osobine proučavanih herbicida

Zbog njihove česte primene, a s obzirom na hemijsku stabilnost i otpornost na biorazgradnju, postoji velika potreba za iznalaženje što efikasnije metode za uklanjanje pesticida ili prevođenje u produkte koji nisu štetni za čovekovu okolinu. Kako se heterogena fotokataliza uz upotrebu TiO₂ kao poluprovodnika pokazala kao veoma efikasan način kada je u pitanju uklanjanje brojnih pesticida iz vode (Konstantinou i Albanis, 2003; Herrmann, 2005; Soboleva i dr., 2007), radovi iz oblasti razgradnje derivata fenoksi-kiselina (Konstantinou i Albanis, 2003), kao i piridinskih derivata (Konstantinou i Albanis, 2003; Aramendía i dr., 2005; Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006, Stapleton i dr., 2006, 2007) privlače ogromnu pažnju velikog broja istraživača. Njihovo prisustvo kako u podzemnim, tako i u površinskim vodama i drugim izvorima pijaćih voda predstavlja ozbiljan ekološki problem. Naime, većina ovih jedinjenja ima toksičan, kancerogeni ili mutageni uticaj na živi svet.



Slika 13. Strukturne formule ispitivanih herbicida

Zbog toga će u okviru ovog odeljka biti dat pregled osnovnih fizičko-hemijskih osobina i samog dejstva herbicida koji su tema ovog rada, a istovremeno pripadaju navedenim grupama jedinjenja. Na slici 13 su prikazane strukturne formule proučavanih herbicida.

2.6.1. RS-2-(4-hlor-o-toliloksi)propionska kiselina (MCP)

MCP ($C_{10}H_{11}ClO_3$), derivat fenoksi-karboksilne kiseline, predstavlja selektivni, translokacioni herbicid sa hormonskim delovanjem. Nalazi se u vidu smeše dva optički aktivna izomera, od kojih samo jedan oblik poseduje herbicidnu aktivnost (R+) (Kidd i James, 1991). Otporan je na zagrevanje, hidrolizu, redukciju i oksidaciju. Može da se primenjuje u obliku kiselina, estara ili soli, kao što su: MCP-dimetilamonijum, MCP-diolamin, MCP-etadil, MCP-izoktil, MCP-metil, MCP-kalijum, MCP-natrijum i MCP-trolamin (Cantox Environmental, 2007). So MCP-dimetilamonijum predstavlja jednu od aktivnih komponenti u okviru preparata monosan kombi super[®], koji se koristi kao selektivni herbicid za suzbijanje jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova u strnim žitima, na livadama i pašnjacima (Galenika). Rastvori njegovih soli su stabilni po nekoliko godina.

MCP se primenjuje na sportskim terenima, za selektivnu kontrolu niskorastućih biljaka, kao što su detelina, mišovkinja, trava, bršljan, bokvica i druge. Takođe se primenjuje na zemljištu gde se uzgaja pšenica, ječam i ovas (Meister, 1992; Thomson, 1982). Po toksičnosti, *U. S. Environmental Protection Agency (EPA)* ga svrstava u III klasu slabo toksičnih jedinjenja. Osim što se rastvara u vodi, rastvorljiv je i u drugim rastvaračima, kao što su: aceton, alkohol, benzen, dietil-etar i etil-acetat. Rezidualna aktivnost MCP u zemljištu nakon primene traje oko dva meseca. Njegova apsorpcija raste sa porastom prisustva organske materije u zemljištu. MCP i njegove soli su veoma pokretljivi u raznim tipovima zemljišta, zbog čega mogu lako da dospeju u podzemne vode i da ih na taj način ugroze. Usvaja se preko lisne mase, a manjim delom preko korena. Kreće se naviše i naniže u biljkama, a skuplja se u meristemskim tkivima izdanka i korena. Inhibira rast biljaka, ponaša se kao indolinsirćetna kiselina (sintetički auksin) (Mitić, 2004). Neke fizičko-hemijske osobine MCP su date u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijske i fizičke karakteristike MCPP (Cantox Environmental, 2007)

Redni broj	Hemijska/fizička osobina	Vrednost
1.	Izgled	Beli do svetlo-braon kristali
2.	Molekulska masa	214,6 g mol ⁻¹ 252,74 g mol ⁻¹ (dimetilamonijumova so)
3.	Tačka topljenja	92–95 °C
4.	Rastvorljivost u vodi na 20°C i pri: <i>pH 4</i> <i>pH 7</i> <i>pH 10</i>	620–895 mg dm ⁻³ 7,95×10 ⁵ mg dm ⁻³ (dimetilamonijumova so) 6,6 g dm ⁻³ * > 250 g dm ⁻³ * > 250 g dm ⁻³ *
5.	Rastvorljivost u organskim rastvaračima na 20°C za: <i>n-heptan</i> <i>Ksilen</i> <i>1,2-dihloretan</i> <i>Metanol</i> <i>Aceton</i> <i>etil-acetat</i>	4,11 g dm ⁻³ 126 g dm ⁻³ 200 g dm ⁻³ > 1000 g dm ⁻³ > 1000 g dm ⁻³ 469 g dm ⁻³
6.	Napon pare	<1,0×10 ⁻⁵ –3,10 Pa 5,21×10 ⁻¹¹ mm Hg (dimetilamonijumova so)
7.	Konstanta disocijacije	pK _a 3,105-3,78
8.	Henry-eva konstanta	7,43×10 ⁻⁵ Pa m ³ mol ⁻¹ 1,36×10 ⁻¹⁶ atm m ³ mol ⁻¹ (dimetilamonijumova so); 2,18×10 ⁻⁴ Pa m ³ mol ⁻¹ *

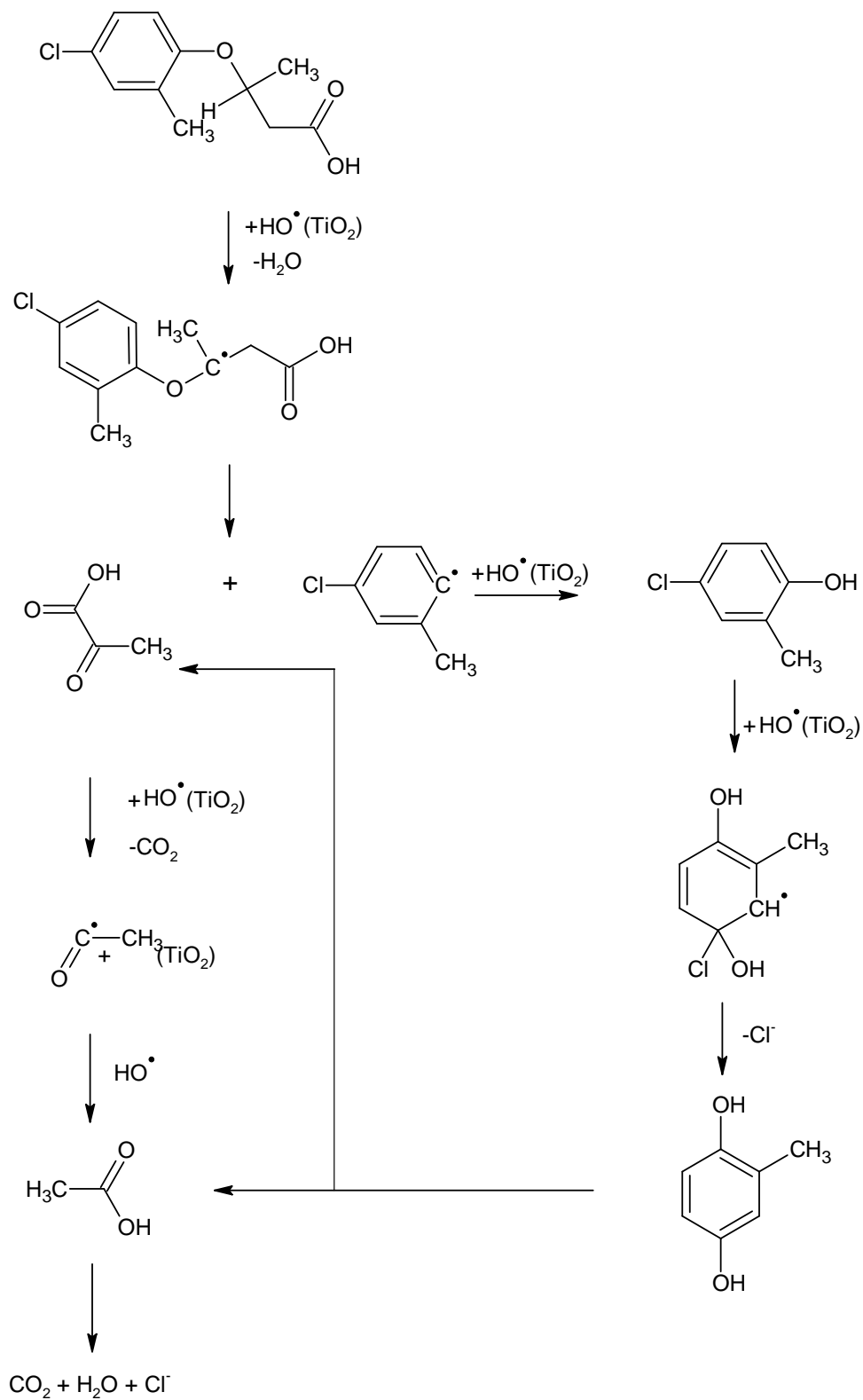
*European commission health & consumer protection directorate-general (2003)

Poznate komercijalne formulacije zastupljene na tržištu su: kilprop, mekopar, triester-II, mekomin-D, triamin-II (sa MCPA i (2,4-dihlorfenoksi)sirćetnom kiselinom (2,4-DP)), triplet (sa 2,4-D i dikambom), TriPower (sa MCPA i dikambom), trimek (sa 2,4-D i dikambom), trimek-enkor (sa 2,4-D i dikambom) i U46 KV tečnost.

MCPP pokazuje veoma nisku akutnu toksičnost kada su životinje u pitanju. LD₅₀, oralna doza koja uništava polovinu od broja testiranih jedinki, iznosi od 930-1210 mg kg⁻¹ za pacove i 650 mg kg⁻¹ za miševе (Mitić, 2004). LD₅₀ koja se dermalno primenjuje za pacove je > 4000 mg kg⁻¹, a za kuniće 900 mg kg⁻¹. MCPP iritira kožu i sluzokožu očiju.

Izaziva crvenilo i otok, a može izazvati i zamućenost vida. Inhalaciona LC_{50} za pacove iznosi $> 12,5 \text{ mg dm}^{-3}$ vazduha za 4 h delovanja (Mitić, 2004). Nema podataka kada je u pitanju hronična toksičnost. Teratogeni efekat se ispoljava u slučaju pacova samo pri velikim oralnim dozama (125 mg kg^{-1} /danu), dok kod zečeva nije utvrđen. Mutageni efekat je veoma redak, dok kancerogeni nije uočen. MCPP je štetan za ptice, dok je praktično neotrovan za dafnije, ribe (sa veoma malom mogućnošću akumulacije u tkivima) i za pčele. Preko urina sisara izlučuje se nepromenjen. Zbog fitotoksičnosti poželjno je sprečiti nanošenje kapi na susedne osetljive useve, naročito na: duvan, šećernu i stočnu repu, suncokret, voćke i vinovu lozu. Razgradnja u zemljištu DT_{50} traje od 7-13 dana. Toleranca za žita iznosi $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, a za ostale useve $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$. Karenca je 28 dana za livade i pašnjake, dok je za strna žita određena vremenom primene. Na tretiranim površinama nije preporučljiva ispaša niti korišćenje trave za ishranu stoke, najmanje 28 dana nakon primene.

Na slici 14 je dat pretpostavljeni put razgradnje MCPP iz vode primenom TiO_2 Degussa P25 (Topalov i dr., 2000). Kao što se može videti, prvi period fragmentacije polaznog jedinjenja praćen je nastankom intermedijera 4-hlor-2-metilfenol, obuhvatajući reakcije prelaska elektrona i reakciju sa $\bullet OH$ -radikalima. Aromatično jezgro se transformiše sukcesivnom supstitucijom H atoma iz jezgra OH^- -grupama u polihidroksilni fenol, što dovodi do otvaranja jezgra i dalje do nastanka sirćetne kiseline, vode i Cl^- . Daljom aktivnošću $\bullet OH$ -radikala sirćetna kiselina se razlaže do CO_2 i H_2O kao krajnjih proizvoda. Na sličan način je ispitana efikasnost razgradnje MCPP u prisustvu sintetisanih nanočestica TiO_2 (Šojić, 2004). Pri tome je utvrđeno da primena različitih tipova katalizatora utiče na identifikaciju odgovarajućih intermedijera. Naime, u slučaju TiO_2 Degussa P25 identifikovan je veći broj intermedijera, dok u slučaju korišćenja sintetisanih nanočestica TiO_2 kao katalizatora nisu identifikovani alifatični intermedijeri, izuzev sirćetne kiseline. Ova pojava je verovatno posledica ili adsorpcije eventualno nastalih intermedijera na velikoj površini poluprovodnika ili njihove brze razgradnje.



Slika 14. Mogući put fotokatalitičke razgradnje herbicida MCPP primenom TiO_2 Degussa P25 (Topalov i dr., 2000)

2.6.2. (4-hlor-2-metilfenoksi)sirćetna kiselina (MCPA)

MCPA ($C_9H_9ClO_3$), takođe pripada grupi derivata fenoksi-karboksilne kiseline i predstavlja selektivan, sistemski herbicid sa hormonskim dejstvom. Po osobinama je veoma sličan MCPP. Apsorbuje se putem lišća i u manjoj meri preko korena. Primenjuje se za kontrolu jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova, uključujući čičak i poljsko zelje, zatim na zemljištima gde se gaje žitarice, pirinač, lan, na pašnjacima i travnjacima. U samoj biljci izaziva poremećaj u rastu, deluje kao sintetički auksin. MCPA se koristi i u smeši sa mnogim drugim proizvodima, što doprinosi širem spektru dejstva. Može se naći u obliku kiseline, estara i soli dimetilamina. Na tržištu je zastupljen u komercijalnim formulacijama, kao što su: agritoks, agrokson, kiptoks i ronoks. Takođe se može naći i u kombinaciji sa drugim pesticidima, među kojima su: 2,4-D, dikamba, 4-(4-hlor-*o*-toliloksi)buterna kiselina (MCPB), bromoksinil, MCPP i bentazon. Neke fizičko-hemijske osobine MCPP su date u tabeli 4.

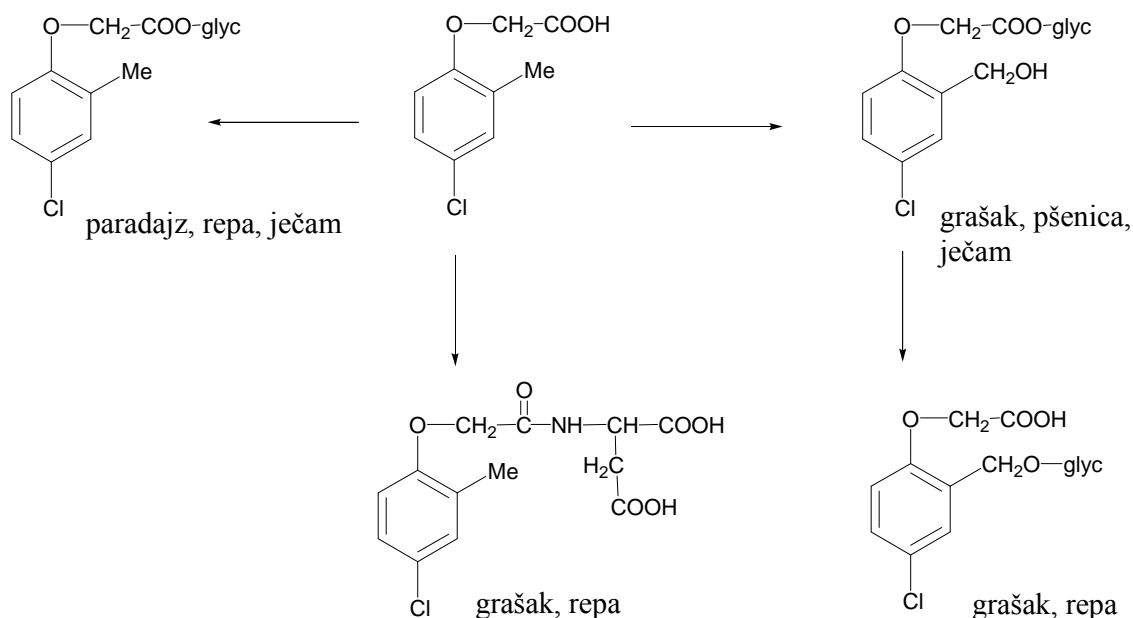
Može se reći da MCPA spada u grupu slabo toksičnih jedinjenja, *EPA* ga svrstava u III klasu slabo toksičnih jedinjenja. Izaziva iritaciju očiju, a kod ljudi se kao simptomi akutne toksičnosti javljaju nejasan govor, grčevi, nizak krvni pritisak i nesvestica. Oralna LD_{50} za pacove je od 900 mg kg^{-1} do $1,160 \text{ mg kg}^{-1}$, dok za miševe LD_{50} iznosi 550 mg kg^{-1} . Dermalna LD_{50} za zečeve iznosi 4800 mg kg^{-1} , dok je za ženke $3,400 \text{ mg kg}^{-1}$. Letalna oralna doza za čoveka iznosi od 250 do 450 mg kg^{-1} (Stevens i Sumner, 1991). Mutagena i kancerogena svojstva skoro da nisu utvrđena. Može izazvati anemiju, slabost u mišićima i stomačne tegobe. Kod ljudi i životinja se izlučuje preko urina u nepromenjenom obliku.

MCPA ima veoma nisku toksičnost kada su ribe u pitanju (LC_{50} iznosi oko 90 mg dm^{-3}), a za vodene beskičmenjake i morske organizme (alge i dafnije), kao i za ptice, pčele i kišne gliste praktično je netoksičan (Mitić, 2004).

Razgradnja u zemljištu traje < 7 dana i 24 dana (aerobni uslovi) (Mitić, 2004), dok rezidualna aktivnost traje 3–4 meseca. Toleranca za pšenicu, ječam, ovas, raž, kukuruz, jabuku, krušku i grožđe je $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

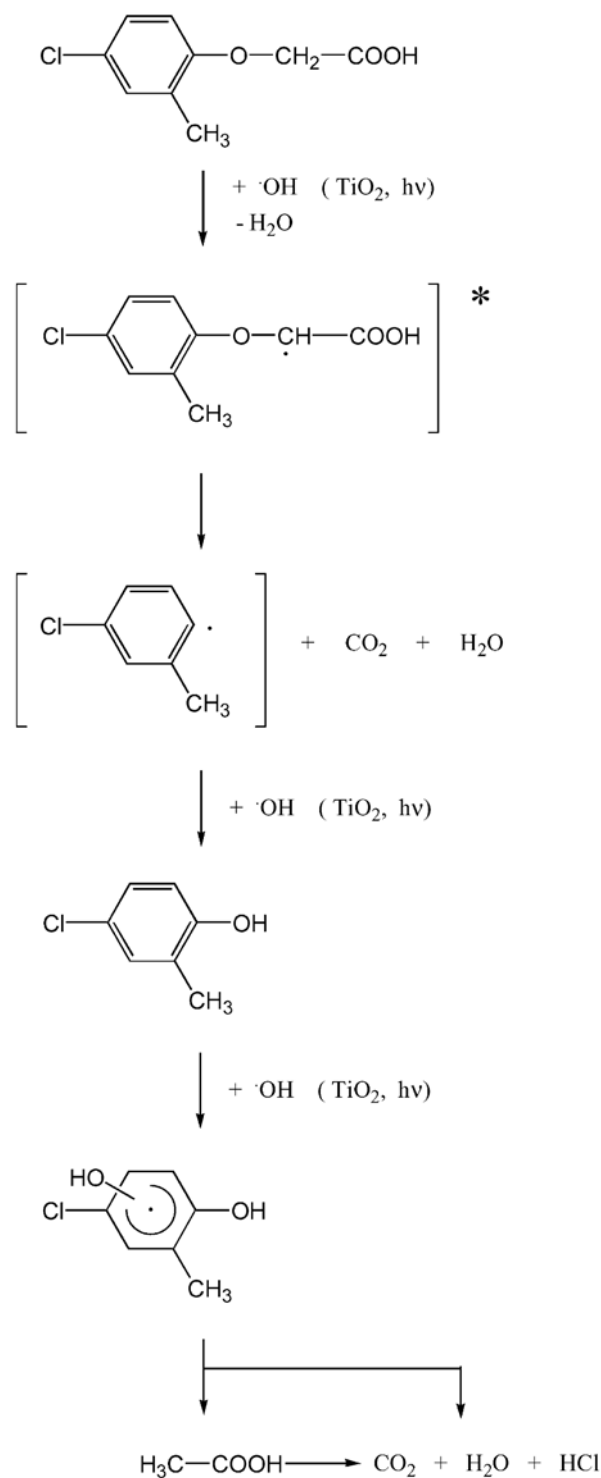
Organski sastav zemljišta u velikoj meri određuje perzistentnost MCPA. Kada je zastupljenost organske materije u zemljištu manja od 10%, pomenuti herbicid se razgrađuje za jedan dan, a u slučaju kada je taj sadržaj veći od 10%, za isti proces je

potrebno 3–9 dana. U šumskom zemljištu, na dubini od 3–15 cm, nije detektovan 40 dana nakon primene. Vreme poluraspada iznosi 5–6 dana u slabo kiselom i slabo baznom zemljištu. U mnogim vrstama zemljišta dolazi do spiranja MCPA, ali njegova pokretljivost raste sa opadanjem sadržaja organske materije (U. S. Environmental Protection Agency, 1987). Pronađen je u reci Misuri i registrovan je od strane EPA kao mogući zagađivač podzemnih voda (The Agrochemicals Handbook, 1991). Na slici 15 je prikazan metabolički put MCPA u biljkama, pri čemu je utvrđeno da se nastali produkti razgradnje razlikuju u zavisnosti od vrste biljke u kojoj su pronađeni.



Slika 15. Metabolički put MCPA u biljkama (Roberts, 1998)

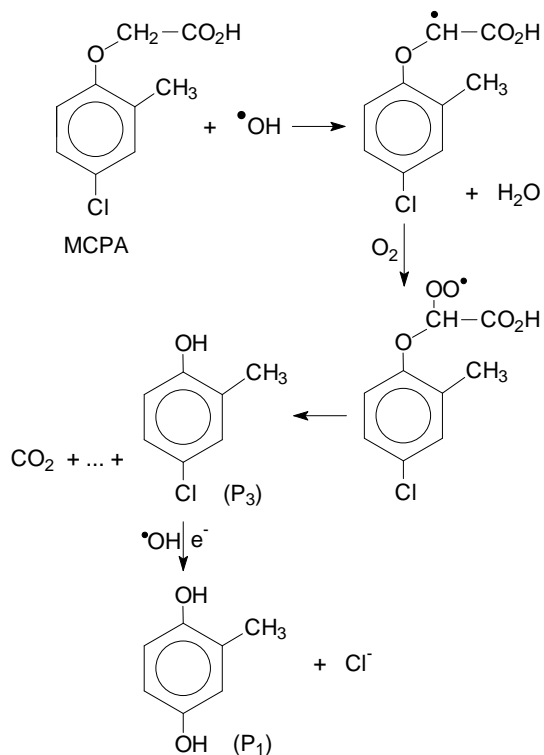
Na slici 16 je dat mogući put fotorazgradnje MCPA u prisustvu Degussa P25 primenom UV zračenja (Topalov i dr., 2001). Može se uočiti da tokom razgradnje dolazi do formiranja intermedijera 4-hlor-2-metilfenola. Nadalje, aromatično jezgro se transformiše sukcesivnom supstitucijom H atoma iz jezgra OH-grupama u polihidroksilni-fenol što dovodi do otvaranja jezgra i dalje do nastajanja sirćetne kiseline, vode i Cl⁻. Daljom aktivnošću •OH-radikala sirćetna kiselina se razlaže do CO₂ i H₂O, kao krajnjih proizvoda.



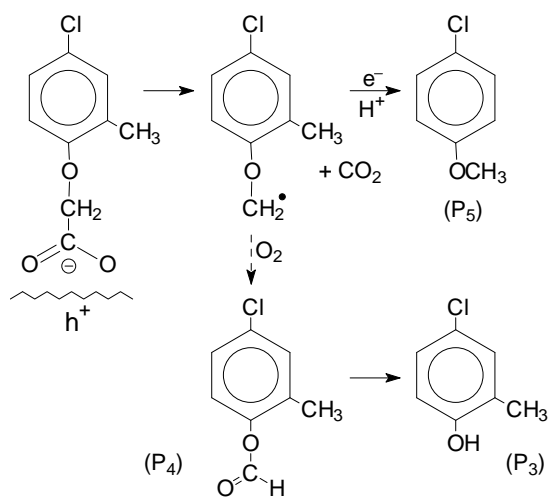
Slika 16. Mogući put fotokatalitičke razgradnje herbicida MCPA primenom TiO_2 Degussa P25 u vodi (Topalov i dr., 2001)

Takođe, Zertal i dr. (2004) navode u svom radu da su moguća dva puta kada je u pitanju razgradnja MCPA u prisustvu TiO_2 i UV zračenja, tj. da je moguća istovremena oksidacija herbicida pomoću $\cdot\text{OH}$ -radikala (slika 17), kao i pomoću šupljina (slika 18).

Naime, u prvom slučaju nastaje intermedijer 4-hlor-2-metilfenol kao glavni produkt (P₃), dok u drugom slučaju nastaje 4-hlor-2-metilfenilformat (P₄), koji opet hidrolizuje do 4-hlor-2-metilfenola.



Slika 17. Proces oksidacije MCPA pomoću $\bullet\text{OH}$ -radikala (Zertal i dr., 2004)



Slika 18. Proces oksidacije MCPA pomoću šupljina (Zertal i dr., 2004)

U sterilisanoj vodi, potrebno je oko tri nedelje da bi se 50% jedinjenja razgradilo pod dejstvom Sunca, dok se u prisustvu mikroorganizama u potpunosti razgrađuje za dve nedelje (U. S. Environmental Protection Agency, 1987).

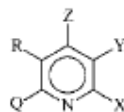
Tabela 4. Hemijske i fizičke karakteristike MCPA (Environmental and Workplace Health, 2006)

Redni broj	Hemijska/fizička osobina	Vrednost
1.	Izgled	Beli do svetlo-bež kristali
2.	Molekulska masa	200,62 g mol ⁻¹
3.	Tačka topljenja	118–119 °C
4.	Rastvorljivost u vodi na 20 °C:	
	<i>za soli amina</i>	866,000 mg dm ^{-3*}
	<i>za estre</i>	5 mg dm ^{-3*}
5.	Rastvorljivost u organskim rastvaračima na 20 °C:	
	<i>etar</i>	77 g/100 g*
	<i>etanol</i>	153 g/100 g*
	<i>toluen</i>	6,2 g/100 g*
6.	Napon pare	1,5×10 ⁻⁶ mm Hg
7.	Konstanta disocijacije	pK _a 3,07
8.	Henry-eva konstanta	4,7×10 ⁻⁵ Pa m ³ mol ⁻¹

*Extension Toxicology Network (1993)

2.6.3. 3,6-dihlorpiridin-2-karboksilna kiselina (klopivalid)

Klopivalid (C₆H₃Cl₂NO₂) je sistemski herbicid iz klase piridinskih herbicida (tabela 5), odnosno pesticida pikolinske kiseline. Registrovan je od strane EPA za kontrolu jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova i šumskih biljaka na terenima za golf, velikim travnatim površinama, zemljištu gde se gaje žitarice kao što su pšenica, ječam, ovas i dr.

Tabela 5. Neki piridinski herbicidi (Budde, 2004)

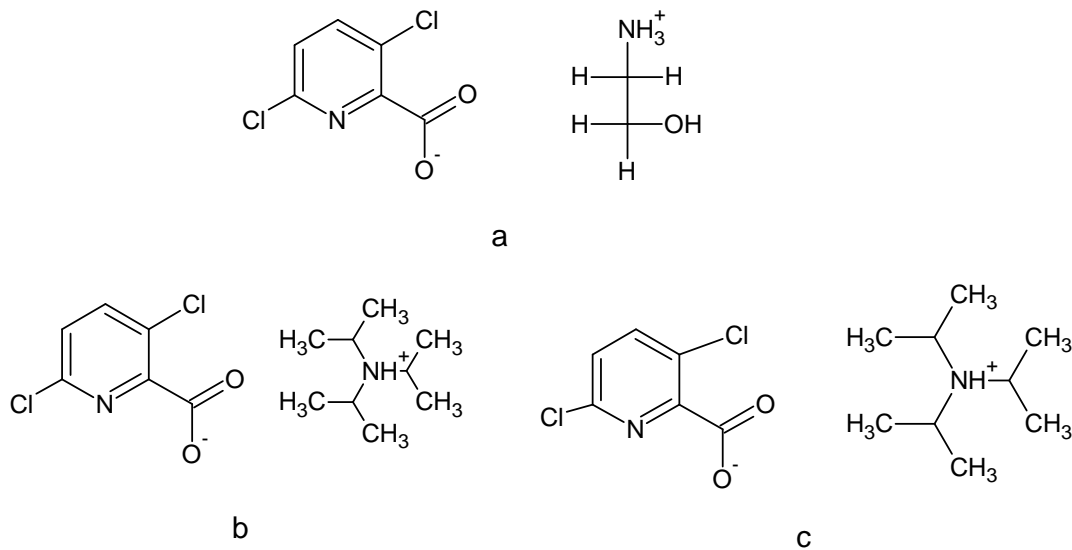
Naziv herbicida	Monoizotopske mase	X	Y	Z	R	Q
klopiralid	191		-Cl	-H	-H	-Cl
ditiopir	401	-CHF ₂				-CF ₃
fluoksipir	366		-Cl	-NH ₂	-Cl	-F
pikloram	240		-Cl	-NH ₂	-Cl	-Cl
tiazopir	396	-CHF ₂				-CF ₃
triklopir	255		-Cl	-H	-Cl	-Cl

U pesticidnim formulacijama koriste se tri soli klopiralida: monoetanolamin (slika 19a), triizopropilamin (slika 19b) i trietilamin (slika 19c) koje su veoma dobro rastvorljive u vodi, tako da iz zemljišta mogu dospeti u površinske i podzemne vode i zagaditi ih (Cox, 1998). Formulisan je u vidu koncentrovanih rastvora. Na našem tržištu je poznat pod komercijalnim imenima Lontrel-100, Pikogal, Piralid-100 i Hemoklop 100-SL koji sadrže po 100 g dm⁻³ klopiralida (Mitić, 2004). Prodaje se i u kombinaciji sa drugim herbicidima, kao npr. triklopirom, MCPA i 2,4-D.

U zemljištu se nalazi u aktivnom obliku, a može biti otporan kako u anaerobnim uslovima (bez prisustva kiseonika), tako i u prisustvu male količine mikroorganizama u zemljištu. Poluvreme života iznosi od 15 do 287 dana (Pesticide Fact Sheet, 1997). Rastvoran je u vodi, ne adsorbuje se u zemljištu zbog čega ima veliki potencijal za kretanje u zemljištu, pogotovo peščanom. Kada dospe u zemljište, disosuje, pri čemu postaje veoma rastvoran u vodi i zbog male adsorptivne moći lako dospeva u površinske i podzemne vode. U zemljištu i vodi, klopiralid se primarno razgrađuje mikrobiološki. Jedini proizvod

razgradnje koji je ustanovljen je CO_2 . Otporan je na razgradnju pod uticajem Sunca, na hemijsku razgradnju i na hidrolizu.

Razgradnja u zemljištu DT_{50} u zavisnosti od početne koncentracije, temperature i vlažnosti zemljišta traje od 14–56 dana. Toleranca za pšenicu i ječam iznosi $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, za uljanu repicu $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je za kukuruz i šećernu repu $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Karenca za pšenicu, ječam, kukuruz, šećernu repu i uljanu repicu je određena vremenom primene.



Slika 19. Strukturne formule: (a) monoetanolamonijumova so klopivalida; (b) triizopropilamonijumova so klopivalida; (c) trietilamonijumova so klopivalida

Klopivalid se usvaja korenom i lišćem korova krećući se naviše i naniže u biljci. Mehanizam delovanja je takav da utiče na izduživanje ćelija i proces respiracije. Klopivalid je sintetički biljni hormon rasta, strukturno sličan prirodnim hormonima auksinima. Ometa rast biljke, tako što se vezuje za molekule koji služe kao receptori za prirodne hormone rasta, uzrokujući abnormalan rast biljke i uginuće za nekoliko dana ili nedelja, zavisno od biljne vrste. Klopivalid je po strukturi i načinu delovanja sličan herbicidu pikloramu (Cox, 1998). Neke važnije fizičko-hemijske osobine klopivalida prikazane su u tabeli 6.

Takođe, ne akumulira se u tkivu riba. Naime, LC_{50} za ribe iznosi 105-124 ppm, dok za dafnije iznosi 232 ppm. Toksičnost klopivalida za ptice ($\text{LC}_{50} < 4,640 \text{ ppm}$), pčele ($\text{LD}_{50} < 100 \text{ } \mu\text{g/pčeli}$), kišne gliste i sisare je veoma niska (Mitić, 2004). Otrovan je za alge i za ptice je štetan. Fitotoksičan je za lucerku, salatu, grašak i šargarepu ukoliko se seju na tretiranim površinama u jesen iste godine ili u proleće naredne godine posle primene klopivalida. Poželjno je sprečiti raznošenje kapi na susedne površine pod suncokretom.

Može se reći da klopivalid spada u grupu slabo toksičnih jedinjenja, EPA ga svrstava u III klasu slabo toksičnih jedinjenja. Simptomi trovanja klopivalidom kod pacova u laboratorijskim uslovima su: suženje očiju, dijareja i letargija. Ovi simptomi se javljaju između 2 i 48 sati od injektovanja herbicida. Komercijalni proizvodi klopivalida oštećuju oči, uz simptome kao što su peckanje, zamagljenost vida, a neki mogu usloviti i trajno oštećenje vida, čak i slepilo. Takođe, mogu da izazovu alergijske reakcije i iritaciju kože (Cox, 1998).

Tabela 6. Hemijske i fizičke karakteristike klopivalida (Dow AgroSciences, 1998)

Redni broj	Hemijska/fizička osobina	Vrednost
1.	Izgled	Beli kristali
2.	Molekulska masa	192,0 g mol ⁻¹
3.	Tačka topljenja	151–152 °C
4.	Rastvorljivost u vodi na 20 °C: <i>destilovana voda</i> <i>pufer pH 5</i> <i>pufer pH 7</i> <i>pufer pH 9</i>	0,785 g/100 cm ³ 11,8 g/100 cm ³ 14,3 g/100 cm ³ 15,7 g/100 cm ³
5.	Rastvorljivost u organskim rastvaračima na 20 °C: <i>acetonitril</i> <i>heksan</i> <i>metanol</i>	12,1% 0,6% 10,4%
6.	Napon pare	1,02×10 ⁻⁵ mm Hg na 25 °C 2,0×10 ⁻⁷ mm Hg na 25 °C (monoetanolamonijumova so)
7.	Konstanta disocijacije	pK 2,0; pK ₁ 1,4 ± 0,1, pK ₂ 4,4 ± 0,1*
8.	Henry-eva konstanta	1,8×10 ⁻¹¹ Pa m ³ mol ⁻¹

*Corredor i dr. (2006)

3. CILJ RADA

Kao što je opisano u *Teorijskom delu* rada, MCPP, MCPA i klopivalid su herbicidi sa veoma širokim spektrom dejstva, a pored toga su rastvorljivi u vodi, teško biorazgradljivi i prema literaturnim podacima su veoma često prisutni herbicidi u pijaćoj vodi (Gray, 1996; Donald i dr., 2007). Poznato je da se proces heterogene fotokatalize uz primenu TiO_2 i UV zračenja pokazao kao veoma pogodan način za uklanjanje MCPP i MCPA iz vode. Imajući u vidu da se u poslednje vreme iz razloga praktične primene sve više pribegava procesu dopovanja TiO_2 različitim tipovima metala (alkalnih, zemnoalkalnih, prelaznih i dr.) i nemetala (halogenida, halkogenida i dr.) (odjeljak 2.5.), jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je bio ispitivanje efikasnosti N- TiO_2 (sintetisanih mokrim i suvim putem) kao fotokatalizatora pri razgradnji herbicida MCPP, MCPA i klopivalida primenom vidljivog zračenja ($\lambda \geq 400$ nm). Aktivnost N- TiO_2 je upoređena sa do sada najčešće primenjivanim TiO_2 Degussa P25 uz korišćenje različitih izvora zračenja (sunčevog, vidljivog i UV zračenja). Pored toga, praćena je i kinetika razgradnje sva tri herbicida pri uslovima direktne fotolize uz primenu pomenutih prirodnih i veštačkih izvora zračenja, kao i u odsustvu svetlosti. Jedan od ciljeva je bio i ispitivanje uticaja malih razlika u strukturi molekula na fotokatalitičku efikasnost procesa.

Nastavljajući ranije započeta istraživanja koja se prevashodno odnose na ispitivanje kinetike i mehanizma fotokatalitičke razgradnje model-jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže hlorovano piridinsko jezgro, kao što su 3-amino-2-hlorpiridin i 2-amino-5-hlorpiridin (Abramović i dr., 2003; Anderluh, 2003, Abramović i dr., 2004a, 2004b), cilj ovog rada je bio i proučavanje fotokatalitičke razgradnje herbicida klopivalida čiji kinetika i mehanizam prema literaturnim podacima do sada nisu proučavani.

Za praćenje kinetike i utvrđivanje mehanizma fotokatalitičke razgradnje herbicida pored LC-DAD, spektrofotometrijskih i potenciometrijskih merenja, korišćena je LC-MS/MS tehnika za praćenje nastalih intermedijera tokom procesa razgradnje. Takođe, radi sticanja potpunijeg uvida u stepen mineralizacije i mehanizam reakcije fotokatalitičke razgradnje herbicida, odabrana je TOC metoda.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Hemikalije i rastvori

Herbicid MCPP (čistoće 98%) je dobijen od hemijske fabrike “Župa” Kruševac, Srbija. Komercijalni proizvod je prečišćen uobičajenom rekristalizacionom metodom iz rastvora voda–etanol (1:1, v/v). Čistoća prečišćenog MCPP je proverena i potvrđena pomoću ^1H NMR spektrometra (Bruker AC-250). Herbicidi MCPA (98,8%) i klopiralid (99,4%), PESTANAL[®], analitički standardi proizvođača Riedel-de Haën, korišćeni su bez prethodnog prečišćavanja. Ostale hemikalije su, takođe, korišćene bez prethodnog prečišćavanja i bile su čistoće *pro analysi* (35% hlorovodonična kiselina i 85% fosforna kiselina, Lachema, Neratovice; 99,5% sirćetna kiselina, Polskie Odczynniki Chemiczne S. A., Gliwice; 60% HClO_4 i 99,8% borna kiselina, Kemika, Zagreb; natrijum-hidroksid i natrijum-hlorid ZorkaPharm, Šabac). Od hemikalija su korišćene i 30% H_2O_2 i 96% etanol, Centrohem, Stara Pazova; KNO_3 , KBrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, i 98,0% mravlja kiselina, Merck, dok je 99,8% acetonitril (ACN) bio proizvodnje J. T. Baker, Deventer. Pored toga, korišćeni su standardni rastvori koji sadrže 1000 ppm amonijum/nitratnih jona (ION 510 Oakton). Za pripremanje elektrolitičkog mosta korišćen je agar-agar (Merck, Darmstadt). Za pripremanje svih rastvora korišćena je dva puta destilovana voda.

Osnovni rastvori MCPP i MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$), odnosno klopiralida ($1,0$ $3,0$ i 41 mmol dm^{-3}) su pripremljeni tako što je odmerena odgovarajuća masa supstanci na analitičkoj vagi i rastvorena u odgovarajućoj zapremini dva puta destilovane vode. Rastvori su bili zaštićeni od svetlosti.

U eksperimentima u kojima je praćen uticaj početne koncentracije supstrata, osnovni rastvori su razblaženi da bi se dobile odgovarajuće koncentracije rastvora herbicida. Takođe, pri ispitivanju masene koncentracije katalizatora, početna koncentracija MCPP je iznosila $0,9 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Uglavnom, u svim eksperimentima je korišćena masena koncentracija odgovarajućeg katalizatora od 2 mg cm^{-3} , osim u slučajevima kada je praćen njen uticaj na brzinu fotokatalitičke razgradnje herbicida.

Pri ispitivanju uticaja pH na kinetiku fotorazgradnje MCPP i klopiralida, pripremljeni su rastvori *Britton-Robinson* pufera (*B.-R.*) odgovarajućih pH-vrednosti (1,0; 3,0; 5,0; 7,0 i 9,0) korišćenjem hlorovodonične kiseline ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), odnosno odmeravanjem potrebnih zapremina sirćetne kiseline ($0,04 \text{ mol dm}^{-3}$), fosforne kiseline ($0,04 \text{ mol dm}^{-3}$) i borne kiseline ($0,04 \text{ mol dm}^{-3}$), uz dodatak natrijum-hidroksida ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) da bi se postigla željena pH-vrednost.

Kada je u pitanju LC-DAD i spektrofotometrijsko određivanje, u slučaju MCPP i MCPA, za kalibracionu krivu su pripremljeni standardni rastvori koncentracije od $1,7 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ do $6,75 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ razblaživanjem osnovnog rastvora, tj. odmeravanjem neophodne zapremine osnovnog rastvora i razblaživanjem u odmernom sudu od $10,00 \text{ cm}^3$. U slučaju klopiralida taj opseg se kretao od $3,1 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{-1} \text{ mmol dm}^{-3}$ na 225 nm, odnosno do $5,0 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ na 280 nm.

Za pripremanje osnovnog rastvora natrijum-hlorida, odmereno je 1,4801 g natrijum-hlorida prethodno izarenog u platinskom lončiću na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, preneto u čašu pogodne zapremine i rastvoreno u dva puta destilovanoj vodi. Rastvor je zatim kvantitativno prenesen u odmerni sud od 250 cm^3 i razblažen dva puta destilovanom vodom do oznake. Tako pripremljen rastvor imao je koncentraciju $0,1012 \text{ mol dm}^{-3}$.

Za kalibraciju hloridne jon-selektivne elektrode su pripremljeni standardni rastvori natrijum-hlorida koncentracija od $5,0 \times 10^{-3}$ – $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ odmeravanjem odgovarajućih zapremina osnovnog, odnosno razblaženih rastvora natrijum-hlorida u odmerne sudove od 100 cm^3 koji su zatim dopunjeni dva puta destilovanom vodom do oznake.

Za određivanje koncentracije amonijum i nitratnih jona na isti način su pripremljeni odgovarajući standardni rastvori u opsegu koncentracija od $1,1 \times 10^{-2}$ – $1,1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Imajući u vidu da TiO_2 Degussa P25 sadrži HCl (prema proizvođačkoj deklaraciji), kao i to da se hloridi adsorbuju na površini TiO_2 (Wang i dr., 1999), kalibracija hloridne jon-selektivne elektrode je izvedena u prisustvu iste koncentracije TiO_2 Degussa P25 i pri istoj temperaturi, kao i u eksperimentima ozračivanja. Kod potenciometrijskog određivanja hlorida radi obezbeđivanja konstantne jonske sile u probu je dodato i 0,2 g čvrstog KNO_3 .

Elektrolitički most sa agar-agarom (Merck, Darmstadt) u zasićenom rastvoru KNO_3 je pripremljen na sledeći način: oko 10 cm^3 zasićenog rastvora KNO_3 je zagrejano do oko

80 °C, a zatim dodato toliko agar-agara da rastvor bude 3% u odnosu na njega. Ovako pripremljenim rastvorom napunjen je stakleni most, vodeći računa da ne zaostanu mehurići vazduha. Nakon otvrdnjavanja most je držan u zasićenom rastvoru KNO₃.

4.2. Katalizatori

Morfologija čestica katalizatora je određena **skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)** (slike 20–22). Čestice prevučene zlatom su posmatrane na skenirajućem elektronskom mikroskopu tip JEOL JSM-35 sa radnim naponom od 25 keV. Koncentracija Fe³⁺-jona u TiO₂ (rutil/anataze) je određena pomoću **skenirajuće elektronske mikroskopije sa detektorom na bazi energetske disperzije (SEM/EDS)**.

UV/Vis refleksioni spektri odgovarajućih fotokatalizatora su snimljeni pomoću UV/Vis spektrofotometra Perkin-Elmer λ-45 u odnosu na BaSO₄.

BET metodom (Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2000.V1.03) je određena specifična površina katalizatora na niskoj temperaturi N₂ adsorpciono/desorpcionim (LTNA) modom, koja iznosi 121 ± 1 m² g⁻¹.

Pored navedenih tehnika za karakterizaciju katalizatora su korišćeni i **difrakcija rendgenskih zraka (XRD)**, **fotoelektronska spektroskopija sa X-zracima (XPS)**, **transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)**, **Raman spektrometrija** i metoda **induktivno-spregnute plazme - optičke emisije spektrometrije (ICP-OES)** (Abazović i dr., 2008; Abramović i dr., 2009; Abazović i dr., 2009).

U reakcijama fotokatalitičke razgradnje različitih supstrata korišćeni su N-TiO₂ katalizatori sintetisani na dva načina: mokrim i suvim putem. Nanočestični prah N-TiO₂ sintetisan mokrim putem je sintetisan direktnom hidrolizom titanijum-tetraizopropoksida sa amonijum-hidroksidom, (100% anataze, veličina čestica oko 12 nm) (slika 20) (Abazović i dr., 2008; Abramović i dr., 2009). Pored navedenog korišćeni su TiO₂ (anataze) i N-TiO₂ sintetisani suvim putem zagrevanjem titanijum-hidroksida sa ureom (100% anataze, veličina čestica oko 6 nm) (slika 20), pri čemu odnos Ti(OH)₄ : urea iznosi

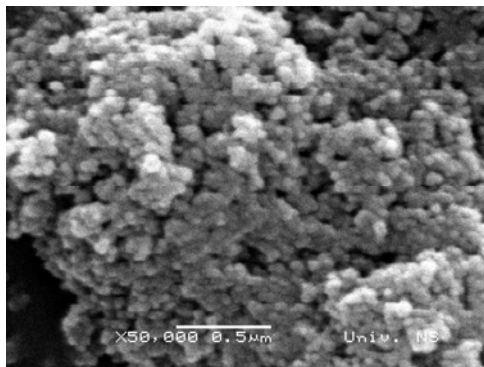
1:1, odnosno 1:2 (Abazović i dr., 2008). TiO_2 (anataze) je sintetisan na isti način kao N- TiO_2 , samo bez dodatka uree.

TiO_2 (rutil) i Fe- TiO_2 (rutil) prahovi sa različitim sadržajem gvožđa su takođe korišćeni kao fotokatalizatori. Sinteza Fe- TiO_2 (rutil) je izvedena procesom koprecipitacije na niskoj temperaturi, nakon rastvaranja odgovarajućih količina FeCl_3 u tri puta destilovanoj vodi. TiO_2 (rutil) je sintetisan na isti način kao Fe- TiO_2 , samo bez dodatka FeCl_3 . Rezultati određivanja veličine čestica pomoću SEM metode (slika 21) u slučaju rutil-kristalne modifikacije su u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim korišćenjem XRD (Abazović i dr., 2008; Abazović i dr., 2009) i iznose od 5–7 nm. Isto tako su korišćeni TiO_2 (anataze) i Fe- TiO_2 (anataze) sa različitim sadržajem gvožđa. SEM metodom je određena veličina aglomerata čestica koja iznosi od 50–65 nm (slika 22a), dok je XRD metodom ustanovljena veličina čestica kristalita od 4–6 nm (slika 22b). EDS merenja koja su rađena pomoću INCAx-sight detektora potvrđuju da su stvarne koncentracije Fe^{3+} -jona u TiO_2 matriksu znatno niže u poređenju sa stehiometrijskim vrednostima (tabela 7) i u slučaju rutil-kristalne modifikacije su u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim metodom ICP–OES (Abazović i dr., 2009).

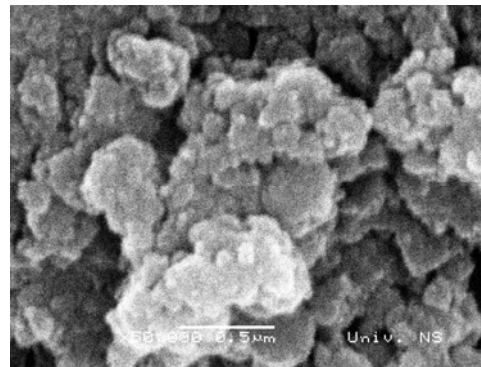
Tabela 7. Koncentracija Fe-jona u dopiranim TiO_2 (rutil/anataze) katalizatorima

Uzorak (% Fe- TiO_2)	Fe at.% EDS (rutil)	Fe at.% EDS (anataze)
TiO_2 (rutil/anataze)	0,00	0,00
2,5	0,13	-
5,0	0,19	0,71
10,0	1,27	1,43
20,0	1,48	1,80

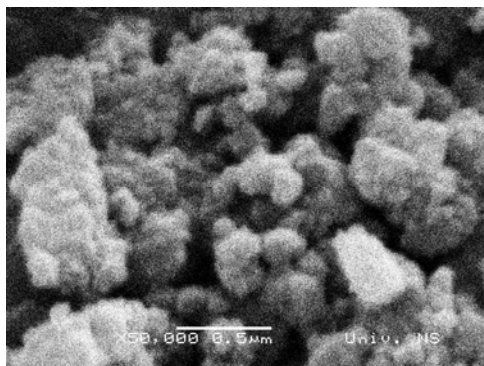
Kao poluprovodnik za fotokatalitičku razgradnju, korišćen je i komercijalni TiO_2 Degussa P25 (75% anataze i 25% rutil-oblika, specifična površina $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, veličina čestica oko 20 nm).



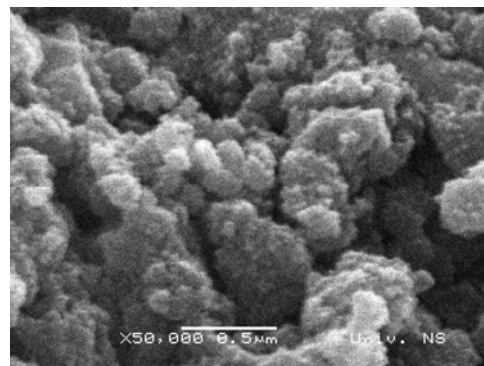
TiO₂ Degussa P25



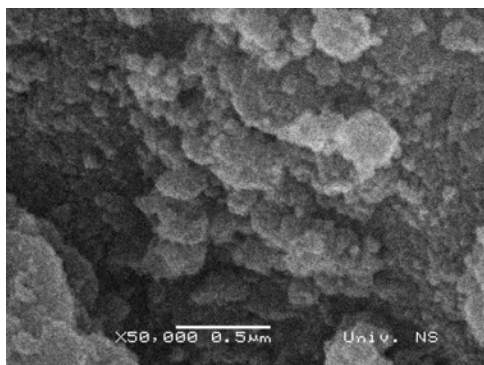
N-TiO₂ (anataze) sintetisan mokrim putem



TiO₂ (anataze) sintetisan suvim putem

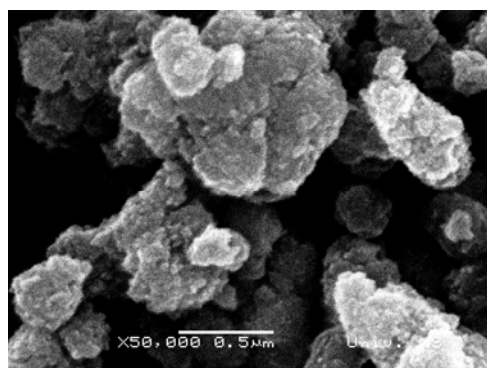


N-TiO₂ 1:1 (anataze) sintetisan suvim putem

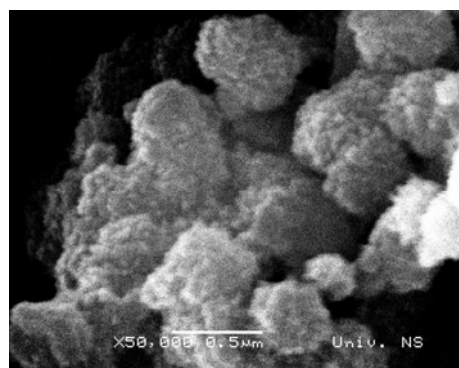


N-TiO₂ 1:2 (anataze) sintetisan suvim putem

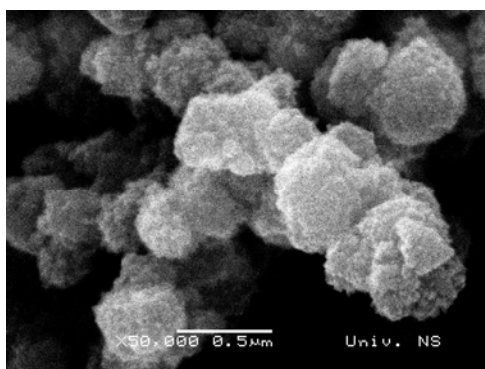
Slika 20. SEM snimci katalizatora TiO₂ Degussa P25, TiO₂ (anataze) i N-TiO₂ (anataze)



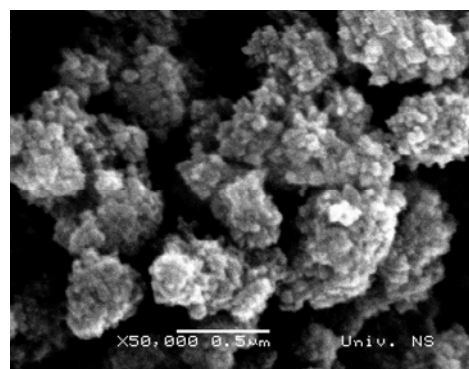
TiO₂ (rutil)



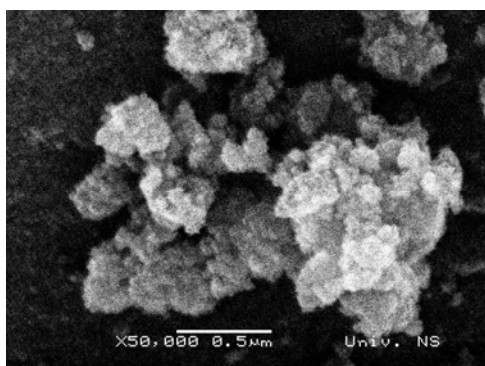
0,13 at.% Fe-TiO₂ (rutil)



0,19 at.% Fe-TiO₂ (rutil)

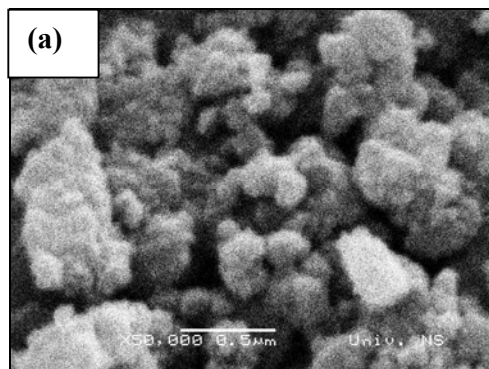


1,27 at.% Fe-TiO₂ (rutil)

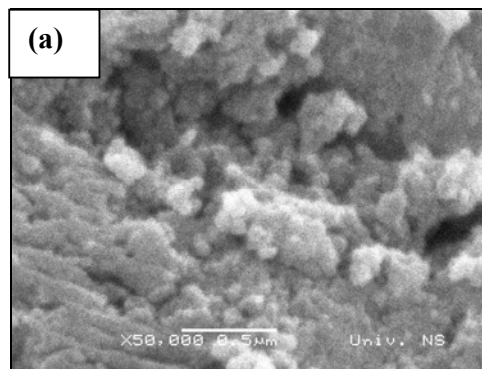


1,48 at.% Fe-TiO₂ (rutil)

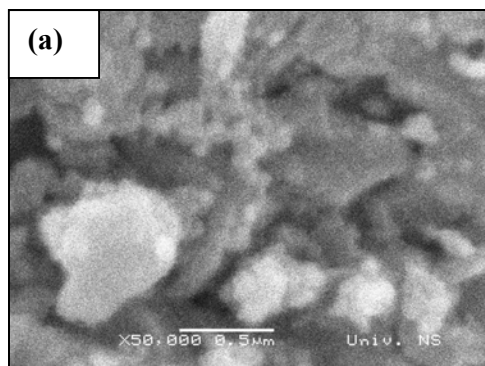
Slika 21. SEM snimci katalizatora TiO₂ (rutil) i Fe-TiO₂ (rutil)



TiO₂ (anataze) sintetisan suvim putem



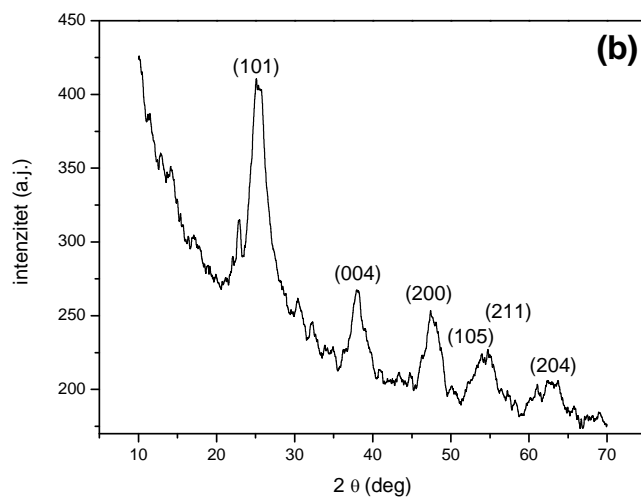
0,71 at.% Fe-TiO₂ (anataze)



1,43 at.% Fe-TiO₂ (anataze)



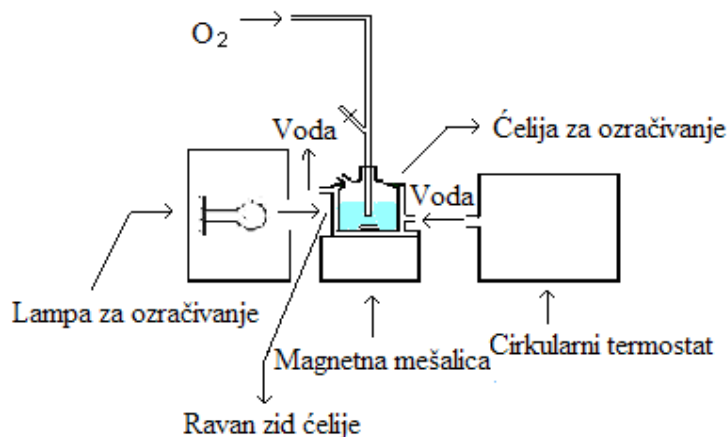
1,80 at.% Fe-TiO₂ (anataze)



Slika 22. (a) SEM snimci katalizatora TiO₂ (anataze) i Fe-TiO₂ (anataze); (b) XRD Fe-TiO₂ (anataze)

4.3. Proces fotorazgradnje

U fotohemijsku ćeliju, napravljenu od pireks stakla sa dvostrukim zidovima, odmereno je 20 cm^3 rastvora ispitivanog jedinjenja. Kao što je rečeno, u svim eksperimentima je korišćena suspenzija odgovarajućeg katalizatora masene koncentracije 2 mg cm^{-3} , osim u slučaju kada je praćen uticaj masene koncentracije odgovarajućeg katalizatora na brzinu fotorazgradnje herbicida. Rastvor je u svim slučajevima pre ozračivanja sonifikovan u mraku u ultrazvučnom kupatilu 15 minuta (ultrazvučna frekvencija 50 Hz), da bi veličina čestica odgovarajućeg katalizatora bila uniformna i da bi se dostigla adsorpciona ravnoteža. Sud za ozračivanje je zatim postavljen na magnetnu mešalicu i termostatiran na odgovarajuću temperaturu uz mešanje u struji kiseonika (slika 23). Tokom ozračivanja rastvor je neprekidno mešan na magnetnoj mešalici, a nastavljeno je i provođenje struje kiseonika ($3,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom ozračivanja. Ozračivanje je izvođeno uglavnom na $40 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, osim u eksperimentima gde je praćen uticaj temperature na efikasnost fotorazgradnje. Kao izvor veštačkog UV zračenja korišćena je živina lampa visokog pritiska (Philips, HPL-N, 125 W sa emisionim trakama u oblasti UV zračenja na 304, 314, 335 i 366 nm i emisionim maksimumom na 366 nm), sa odgovarajućim konkavnim ogledalom. Pored toga, kao veštački izvor vidljive svetlosti korišćena je i halogena lampa (Philips, 50 W). Da bi se obezbedilo zračenje čija je $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ uz primenu halogene lampe korišćen je odgovarajući optički filter.



Slika 23. Aparatura za ozračivanje

Kao prirodni izvor zračenja je korišćena sunčeva svetlost. Da bi se ispitala stabilnost rastvora MCPP i klopivalida pri različitim pH-vrednostima, eksperimenti su izvođeni pri dnevnoj svetlosti na temperaturi 25 ± 2 °C, kao i u mraku tokom čitavog dana, u odsustvu katalizatora u periodu od 12 meseci. U slučaju MCPP i MCPA izvođeni su eksperimenti u prisustvu katalizatora, kako pri dnevnoj svetlosti, tako i u mraku tokom čitavog dana (23 ± 1 °C) u periodu od 9 meseci (oktobar–jul) za MCPP, odnosno 5 meseci (oktobar–mart) za MCPA. Svi eksperimenti su izvođeni pri prirodnom pH, osim u eksperimentima gde je praćen uticaj pH na efikasnost fotorazgradnje.

Pri ispitivanju uticaja početnog pH na brzinu fotorazgradnje klopivalida primenom UV zračenja, pH je podešeno dodavanjem vodenog rastvora NaOH ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) ili 60% HClO₄.

Uticaj elektron–akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje klopivalida ispitan je tako što je u reakcionu smešu koja je pripremljena standardnom procedurom, dodata odgovarajuća količina H₂O₂, KBrO₃ ili (NH₄)₂S₂O₈ kako bi njihova koncentracija iznosila 3 mmol dm^{-3} , uz konstantno provođenje struje kiseonika, a zatim je tako pripremljen rastvor ozračivan.

Takođe, u eksperimentima kada je ispitivan uticaj hvatača •OH-radikala na razgradnju odgovarajućih herbicida dodata je određena zapremina 96% etanola tako da je njegova koncentracija iznosila $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$.

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

4.4. Analitički postupci

Za **tečno-hromatografsko (LC-DAD)** praćenje toka razgradnje MCPP i MCPA, uzimani su alikvoti od $0,25 \text{ cm}^3$ reakcione smeše na početku eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja (promena zapremine do 10%), a zatim su razblaživani dva puta destilovanom vodom do $10,0 \text{ cm}^3$. U eksperimentima u kojima je praćen uticaj masene koncentracije TiO₂ Degussa P25 na brzinu razgradnje MCPP ($0,9 \text{ mmol dm}^{-3}$), uzimani su alikvoti od $0,25 \text{ cm}^3$ i razblaživani dva puta destilovanom vodom do $5,00 \text{ cm}^3$. Za LC–DAD praćenje toka razgradnje klopivalida uzimani su alikvoti od $0,50 \text{ cm}^3$ reakcione smeše na početku eksperimenta i u različitim

vremenskim intervalima tokom ozračivanja (promena zapremine do 10%), zatim je dodato po $5,0 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora HCl i tako dobijeni rastvori su razblaživani dva puta destilovanom vodom do $10,0 \text{ cm}^3$. Rastvori koji su sadržali katalizator proceđeni su kroz membranske filtre (Millex-GV, $0,22 \mu\text{m}$) nakon ozračivanja da bi se odvojile njegove čestice. Nakon toga, injektovano je $20\text{-}\mu\text{l}$ uzorka i analizirano na tečnom hromatografu Agilent Technologies 1100 Series sa UV/Vis DAD detektorom (apsorpcioni maksimum za MCPP i MCPA na 228 nm , a za klopiralid na 225 nm) i kolonom Eclips XDB - C18 ($150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$, veličina čestica $5 \mu\text{m}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Kao mobilna faza korišćena je smeša ACN i vode ($50 : 50$ (v/v), pH 2,68 za MCPP i MCPA i $30 : 70$ (v/v), pH 2,56 za klopiralid), pri čemu je voda zakišeljena 85% fosfornom kiselinom čiji je maseni udeo nakon toga iznosio 0,1%. Protok je iznosio $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, radna temperatura 25°C , a hromatogrami su snimani na 228, 230, 275 i 280 nm za MCPP i MCPA, odnosno na 210, 225, 260, 270 i 280 nm za klopiralid.

Uzorci za **spektrofotometrijsku analizu** pripremani su na isti način kao i za LC-DAD praćenje kinetike razgradnje pomenutih herbicida. Spektri tako dobijenih rastvora snimani su na spektrofotometru (Secomam Anthelie Advanced 2) u oblasti talasnih dužina od 200 do 400 nm . Kinetika razgradnje MCPP i MCPA praćena je na 228 nm , a u slučaju klopiralida na 225 i 280 nm .

Pri spektrofotometrijskom ispitivanju uticaja pH u opsegu od 1,0–9,0 na kinetiku fotorazgradnje MCPP, odmereno je $1,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora MCPP ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i $10,0 \text{ cm}^3$ B.-R. pufera i razblaženo dva puta destilovanom vodom do 25 cm^3 . U slučaju klopiralida, osnovni rastvor je razblažen da bi se dobio rastvor koncentracije $0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$, odmeravanjem $5,00 \text{ cm}^3$ osnovnog rastvora klopiralida koncentracije $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ u odmerni sud i razblaživanjem do $50,00 \text{ cm}^3$. Pre dopunjavanja do oznake u svaki odmerni sud je dodato po $25,0 \text{ cm}^3$ B.-R. pufera odgovarajućeg pH. Za spektrofotometrijsko praćenje uticaja pH na stabilnost rastvora MCPP i klopiralida, pri dnevnoj svetlosti i u mraku, uzimani su alikvoti od $5,00 \text{ cm}^3$ ispitivanih rastvora i razblaživani dva puta destilovanom vodom do $10,0 \text{ cm}^3$. Za slepe probe uzimani su alikvoti od $2,0 \text{ cm}^3$ B.-R. pufera odgovarajućih pH-vrednosti i razblaživani dva puta destilovanom vodom do $10,0 \text{ cm}^3$.

Potencijometrijski je praćena promena koncentracije **hlorida** (kod MCPP i MCPA diskontinualno, a u slučaju klopiralida kontinualno) pomoću hloridne jon-selektivne elektrode (Mettler Toledo Me-51340400) spregnute sa zasićenom kalomelovom

elektrodom (Iskra K401) preko KNO_3 elektrolitičkog mosta i spojene sa pH-metrom (Radiometer PHM62). KNO_3 je dodat u ispitivane rastvore radi održavanja konstantne jonske sile.

Amonijum i nitratni joni su u slučaju klopivalida određivani pomoću Cole-Palmer amonijum i nitratne jon-selektivne elektrode na ION 510 Oakton instrumentu.

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

Za određivanje intermedijera pomoću **LC-MS/MS** (ESI+), pripremljeni su znatno koncentrovani rastvori klopivalida ($3,0$ i 41 mmol dm^{-3}). Alikvoti su uzimani na početku eksperimenta i u određenim vremenskim intervalima tokom ozračivanja, a nakon toga su profiltrirani da bi se odvojile čestice TiO_2 Degussa P25. Zatim je injektovano po $5 \mu\text{l}$ uzorka i analizirano na Agilent Technologies 1200 series HPLC sa Agilent Technologies 6410 series ESI triple-quadrupole MS/MS i Agilent MassHunter B.01.03 softverom. Komponente su razdvojene na Agilent Technologies Zorbax SB-C18 koloni ($30 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm}$ i.d., veličina čestica $3,5 \mu\text{m}$, 25°C). Kao mobilna faza (protok $0,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) korišćena je smeša ACN i vode sa 1% (v/v) mravlje kiseline (uz sledeći gradijent: $0 \text{ min } 10\% \text{ ACN}$, $2 \text{ min } 90\% \text{ ACN}$ i $6 \text{ min } 90\% \text{ ACN}$, post time 3 min).

Pozitivna elektrosprej jonizaciona tehnika je korišćena za jonizaciju analita sa azotom (temperatura 350°C , protok $11 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) kao raspršivačem, uz napon kapilare od $4,0 \text{ kV}$. Azot visoke čistoće je korišćen kao kolizioni gas kod MS^2 eksperimenata. MS^2Scan^1 mod (m/z opseg $25\text{-}500 \text{ Da}$, vreme skeniranja 250 ms , napon fragmentora 80 V) je korišćen da bi se odredili prekursor-joni kako za klopivalid tako i za svaki proizvod razgradnje i da bi se odredila raspodela izotopskih pikova (tabela 8). Zatim, da bi se ispitala struktura svakog proizvoda razgradnje, korišćen je Product Ion Scan² MS/MS mod (napon fragmentora 60 V , vreme skeniranja 250 ms , kolizijska energija $0\text{-}60 \text{ V}$ sa inkrementima od 10 V , prekursor-joni m/z: 164 , 208 i 337 Da).

Na kraju, u cilju praćenja kinetike fotorazgradnje, Multiple Reaction Monitoring³ (MRM) mod (tabela 8) je korišćen za snimanje hromatograma željenih jedinjenja i određivanje površine pod pikom, tj. količine pojedinih intermedijera.

¹ Transmisija na prvom kvadrupolu, isključena kolizijska ćelija, Scan na trećem kvadrupolu

² SIM (Selected Ion Monitoring) na prvom kvadrupolu, kolizijska ćelija uključena, Scan na trećem kvadrupolu

³ SIM na prvom kvadrupolu, uključena kolizijska ćelija, SIM na trećem kvadrupolu

Tabela 8. MS/MS fragmentacija intermedijera dobijena za pet kolizionih energija. Boldovane koliziono energije i produkt-joni odabrani su za MRM MS/MS metodu

Analit	Retenciono vreme (min)	M_w (g mol ⁻¹)	Prekursor-jon (m/z)	Koliziono energija (V)	Produkt-joni (m/z , % rel. udeo)
3,6-dihlor hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina	0,521	208	208	0	208(100), 190(30)
				20	190(13), 162(100), 107(30)
				30	162(28), 134(12), 107(100)
				40	107(100)
				50	107(100), 98(12), 83(14)
3,6-dihlor hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina	0,919	208	208	0	208(49), 190(100)
				20	190(18), 162(100), 107(29)
				30	162(41), 107(100), 98(12)
				40	107(100) , 98(12)
				50	107(100), 98(12)
Klopivalid	0,997	192	192	0	192(100), 174(59)
				10	174(100), 146(71)
				20	146(100)
				30	146(100), 110(81)
				40	146(23), 110(100), 75(13)
3,6-dihlor-piridin-2-ol	1,310	164	164	0	164(100)
				20	164(74), 146(66), 128(100) , 110(17), 100(23), 73(57)
				30	146(48), 128(18), 110(73), 100(10), 73(100)
				40	146(11), 110(85), 75(23), 73(100), 62(11)
				50	110(55), 84(13), 75(62), 73(100), 62(18)
3,3',6,6'-tetrahlor-2,4'-bipiridin-2'-karboksilna kiselina	3,108	338	337	0	337(100), 319(52)
				20	319(10), 291(100)
				30	291(100), 256(44), 255(14), 220(11)
				40	291(55), 256(100), 255(24), 221(62), 220(62)
				50	256(59), 229(13), 221(100), 220(96), 219(13), 195(12), 186(37), 185(20), 158(13)

FTIR spektri su snimljeni na Thermo Nicolet Nexus 670 spektrofotometru sa rezolucijom 4 cm⁻¹ uz 100 skenova. Odmereno je 20 cm³ rastvora MCP (2,7 mmol dm⁻³) koji sadrži 2 mg cm⁻³ odgovarajućeg katalizatora i postavljeno na magnetnu mešalicu.

Uzorak je mešan 4 h u mraku kako bi se herbicid adsorbovao na česticama katalizatora. Ostatak je nakon odlivanja rastvora osušen na 60°C, a zatim su snimljeni spektri uzorka u obliku tablete koja sadrži smešu pripremljenog uzorka i KBr radi bolje kohezije.

Za određivanje **ukupnog organskog ugljenika (TOC)** 20 cm³ rastvora klopivalida (1 mmol dm⁻³) koji sadrži 2 mg cm⁻³ TiO₂ Degussa P25 je ozračivano, a alikvoti od 0,5 cm³ uzeti pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima su razblaženi dva puta destilovanom vodom u odmernom sudu od 25 cm³. Neposredno pre snimanja pomoću aparata Elementar Liqui TOC II u slepu probu i u uzorke je dodato po 0,05 cm³ 35% HCl.

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

Početna vrednost, tj. prva tačka svake kinetičke krive je korigovana za vrednost dobijenu nakon adsorpcije supstrata na katalizatoru.

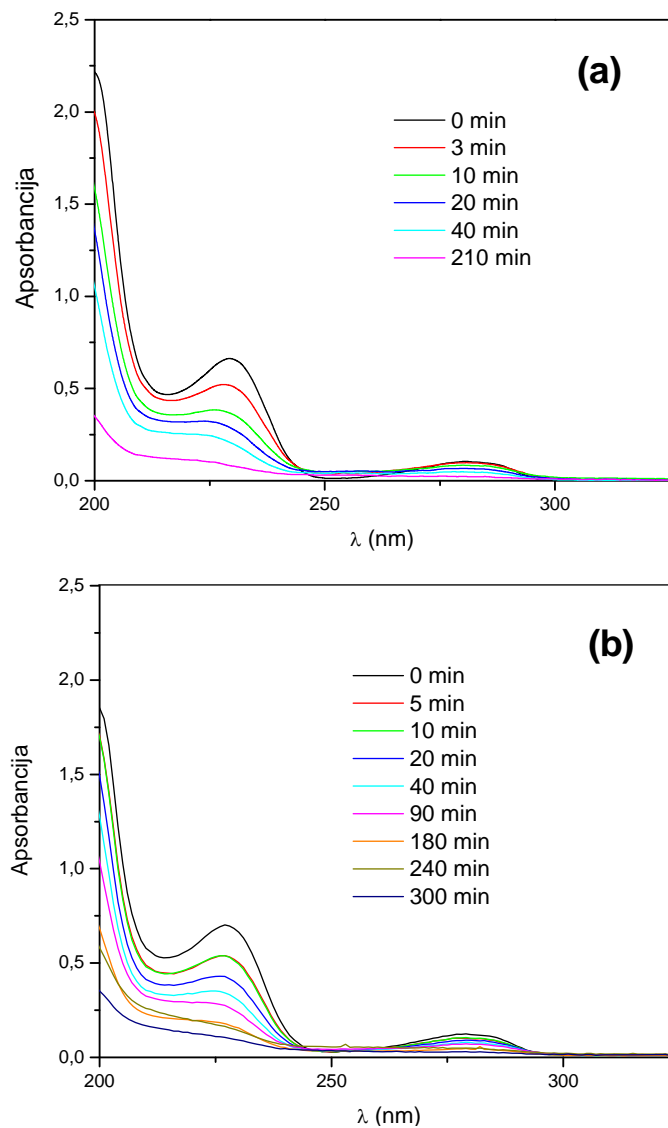
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Fotokatalitička razgradnja MCPP i MCPA

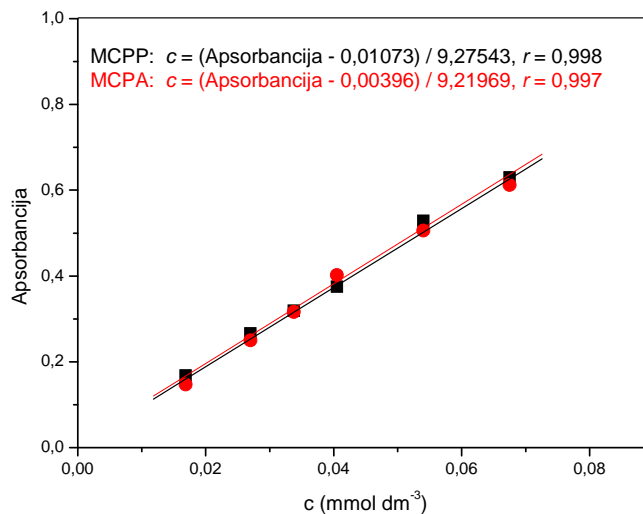
5.1.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada

Proučavanju fotokatalitičke razgradnje MCPP i MCPA prethodilo je ispitivanje optimalnih uslova rada za različite tehnike čijom primenom je proces praćen. Pre svega, da bi se odabrala odgovarajuća talasna dužina koja će poslužiti za praćenje kinetike razgradnje aromatičnog jezgra, snimljeni su UV spektri MCPP i MCPA u različitim fazama ozračivanja pomoću UV svetlosti u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (slika 24). Kao što se može videti, za apsorpcione spektre oba herbicida je karakterističan maksimum na 228 nm, te je kinetika fotorazgradnje oba herbicida praćena na toj talasnoj dužini. Sličnost spektara za MCPP i MCPA je posledica male razlike u strukturi molekula.

Kalibracione krive za spektrofotometrijska merenja su u slučaju oba herbicida snimljene u opsegu koncentracija od $1,7 \times 10^{-2}$ do $6,75 \times 10^{-2}$ mmol dm⁻³ na 228 nm (slika 25). Koncentracije polaznih jedinjenja u različitim vremenskim intervalima ozračivanja izračunate su iz odgovarajućih jednačina pravih dobijenih linearnom regresijom kalibracione krive.

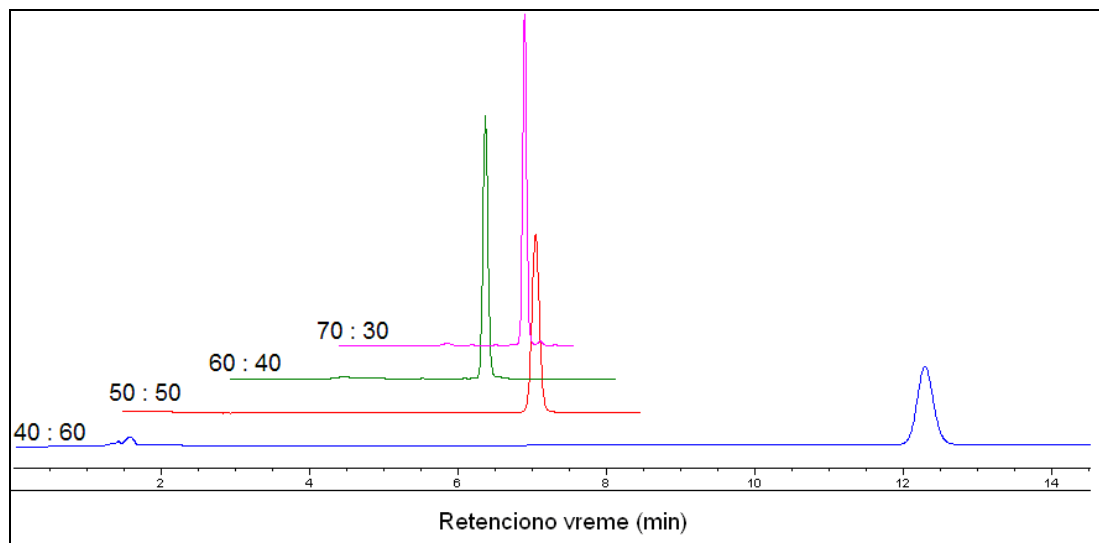


Slika 24. Spektri (a) MCPP i (b) MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) dobijeni tokom fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i primenom UV zračenja



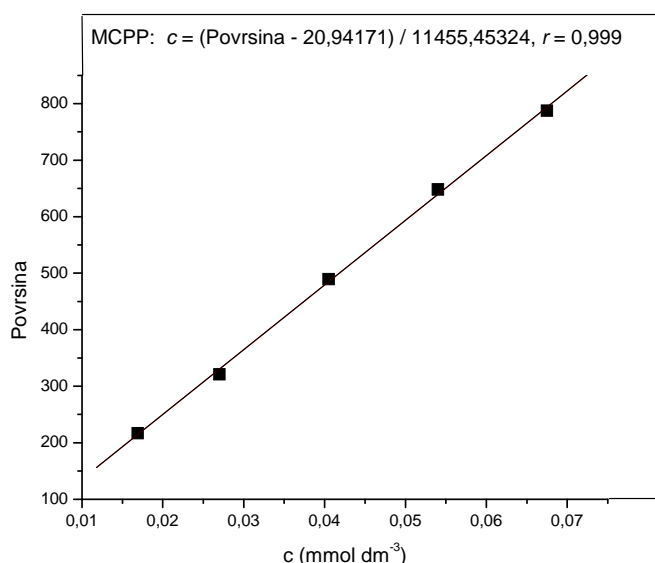
Slika 25. Kalibracione krive za spektrofotometrijsko određivanje MCPP i MCPA

U cilju postizanja optimalnih uslova rada na LC–DAD ispitan je uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma, tj. na efikasnost razdvajanja u slučaju oba herbicida. Ispitana je mobilna faza ACN : voda (slika 26) u različitim zapreminskim odnosima. Kao što se može videti, primenom mobilne faze ACN : voda 50 : 50 (v/v) u slučaju MCPP je dobijen oštar, dobro definisan pik. Do sličnih rezultata se došlo i za MCPA.



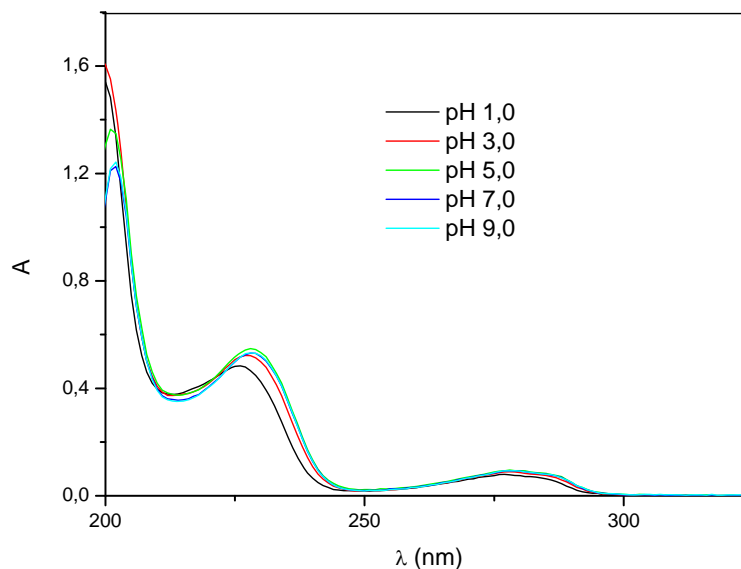
Slika 26. Uticaj sastava mobilne faze ACN : voda (v/v) na izgled hromatograma za MCPP ($6,75 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$); protok $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 228 \text{ nm}$

Nakon izbora optimalnih uslova rada, izvršena je kalibracija instrumenta u opsegu koncentracija herbicida od $1,7 \times 10^{-2}$ do $6,75 \times 10^{-2}$ mmol dm⁻³ (slika 27).



Slika 27. Kalibraciona kriva za određivanje MCPP primenom LC-DAD. Mobilna faza: ACN : voda 50 : 50 (v/v), retenciono vreme 5,5 min; protok $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 228 \text{ nm}$

S obzirom da je razgradnja pomenutih herbicida praćena promenom pH koja je posledica nestanka osnovnog jedinjenja, kao i nastanka HCl (zbog prisustva hlora u molekulu) (Topalov i dr., 2000; Topalov i dr., 2001), ispitan je uticaj pH na izgled spektra (slika 28). Kao što se može videti, u slučaju MCPP, u ispitivanom opsegu pH (1,0–9,0), postoje male promene u izgledu spektra, pri čemu su u intervalu pH od 3,0–9,0 dobijeni spektri sa dobro definisanim maksimumom na 228 nm. Za spektrofotometrijsko praćenje kinetike fotokatalitičke razgradnje MCPP i MCPA odabrano je prirodno pH (oko 3), jer nije potrebno prethodno podešavanje.



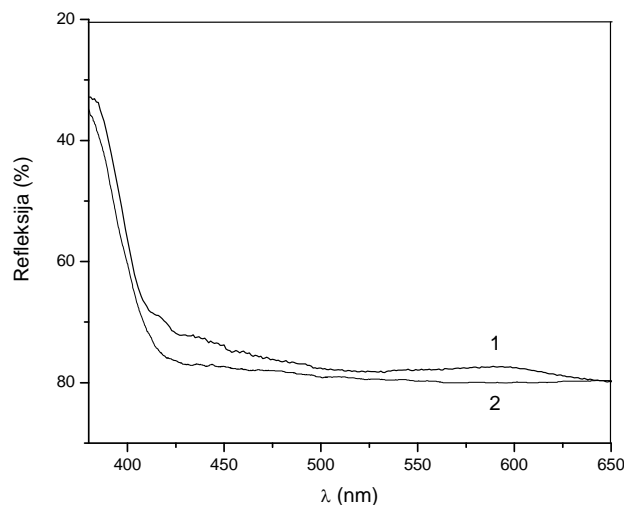
Slika 28. Uticaj pH na izgled apsorpcionog spektra MCPP ($6,75 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$)

5.1.2. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 Degussa P25 (Abramović i dr., 2007b)

Kao što je rečeno u *Teorijskom delu* rada, prema literaturnim podacima TiO_2 Degussa P25 ima visoku fotokatalitičku reaktivnost zahvaljujući sporijem rekombinaciji elektrona i šupljina koju uslovljava pogodan odnos dva kristalna oblika, rutil i anataze (Muneer i Bahnemann, 2002; Hurum i dr., 2005).

U našim dosadašnjim ispitivanjima je posvećena velika pažnja proučavanju uticaja TiO_2 uz primenu UV zračenja kada je u pitanju razgradnja MCPP i MCPA (Topalov i dr., 1999; Topalov i dr., 2000; Topalov i dr., 2001; Topalov i dr., 2004, Šojić, 2004). Međutim, kao što je rečeno u *Teorijskom delu* rada, na osnovu literaturnih podataka je zapaženo da postoji mogućnost fotorazgradnje pojedinih supstrata u prisustvu TiO_2 primenom vidljive svetlosti. S obzirom na strukturnu sličnost MCPP i MCPA, za ispitivanje aktivnosti TiO_2 Degussa P25 kao fotokatalizatora u prisustvu vidljivog zračenja, odabran je MCPP. U tu svrhu snimljeni su odgovarajući refleksijski spektri pomenutog katalizatora, pre i nakon njegovog tretiranja sa MCPP (slika 29). Kao što se može videti (kriva 2), određen stepen apsorpcije TiO_2 Degussa P25 u vidljivoj oblasti ukazuje da bi ovaj katalizator trebalo da bude fotokatalitički aktivan i u vidljivom delu spektra, mada u znatno manjoj meri u odnosu na eksperimente u kojima bi se koristilo UV zračenje. Ova pojava se pripisuje

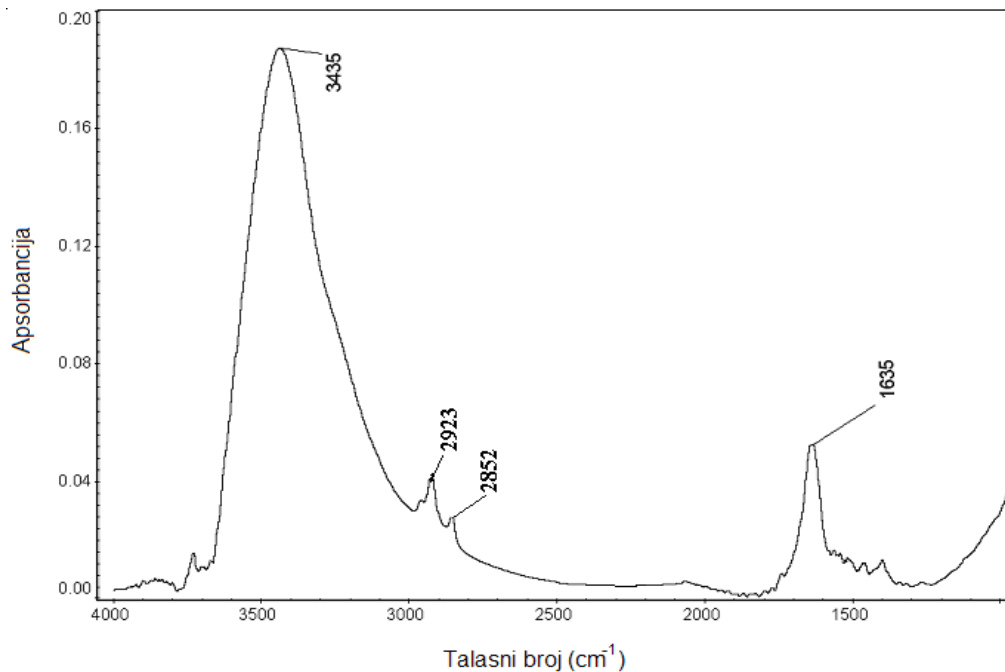
prisustvu rutil-oblika (Hoffmann i dr., 1995). Naime, TiO_2 Degussa P25 osim 75% anataze (energetski procep 3,2 eV, odnosno talasna dužina 385 nm) sadrži i 25% rutil-oblika (energetski procep od 3,0 eV, odnosno talasna dužina od 410 nm). Pored toga, u slučaju tretiranja TiO_2 Degussa P25 sa MCPP dolazi do pomeranja oblasti apsorpcije ka vidljivom delu spektra (400–500 nm) u poređenju sa spektrom TiO_2 Degussa P25 (kriva 1), ukazujući na formiranje prelaznog kompleksa između TiO_2 i MCPP, što uslovljava veću efikasnost razgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25 i vidljive svetlosti. Do sličnih rezultata su došli Agrios i dr. (2003 i 2004). Pomenuti autori zaključuju da nastaje prelazni kompleks između 2,4,5-trihlorfenola i TiO_2 , koji može da se aktivira primenom svetlosti talasne dužine od 520 nm. Isti autori nalaze da su spektri TiO_2 (anataze) i TiO_2 (anataze)–2,4,5-trihlorfenola identični, što dovodi do zaključka da u ovom slučaju ne dolazi do formiranja kompleksa. Oni naglašavaju da je formiranje prelaznog kompleksa u prednosti kada je u pitanju TiO_2 Degussa P25 jer on sadrži smešu dve faze, anataze i rutil, a da je kompleksiranje na TiO_2 anataze, odnosno rutil-obliku redukovano. Međutim, Kim i Choi (2005) nalaze da za vreme procesa fotokatalitičke razgradnje u prisustvu vidljive svetlosti dolazi do formiranja površinskog kompleksa između TiO_2 (anataze) i supstrata, što ukazuje na važnost vrste supstrata koji se primenjuje.



Slika 29. Refleksioni spektri: (1) TiO_2 Degussa P25–MCPP; (2) TiO_2 Degussa P25

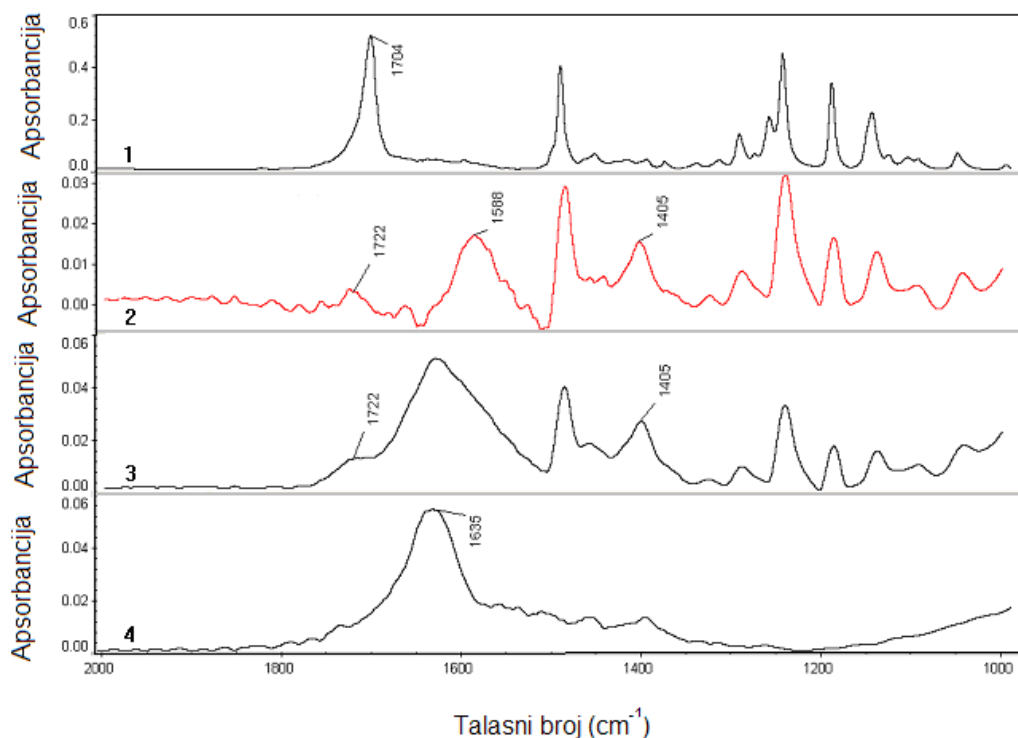
Da bi se potvrdilo nastajanje intermedijernog kompleksa između MCPP i TiO_2 Degussa P25, snimljeni su odgovarajući FTIR spektri. Na slici 30 je prikazan FTIR spektar TiO_2 Degussa P25, na kojem se uočava široka traka na 3435 cm^{-1} , koja je pripisana

hidroksilnoj grupi, dok traka na 1635 cm^{-1} odgovara adsorbovanim molekulima vode (Navío i dr., 1996; Einaga i dr., 2002). Pojave pikova u opsegu od $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na prisustvo nekih organskih nečistoća (CH_2 , CH_3 valentne vibracije).



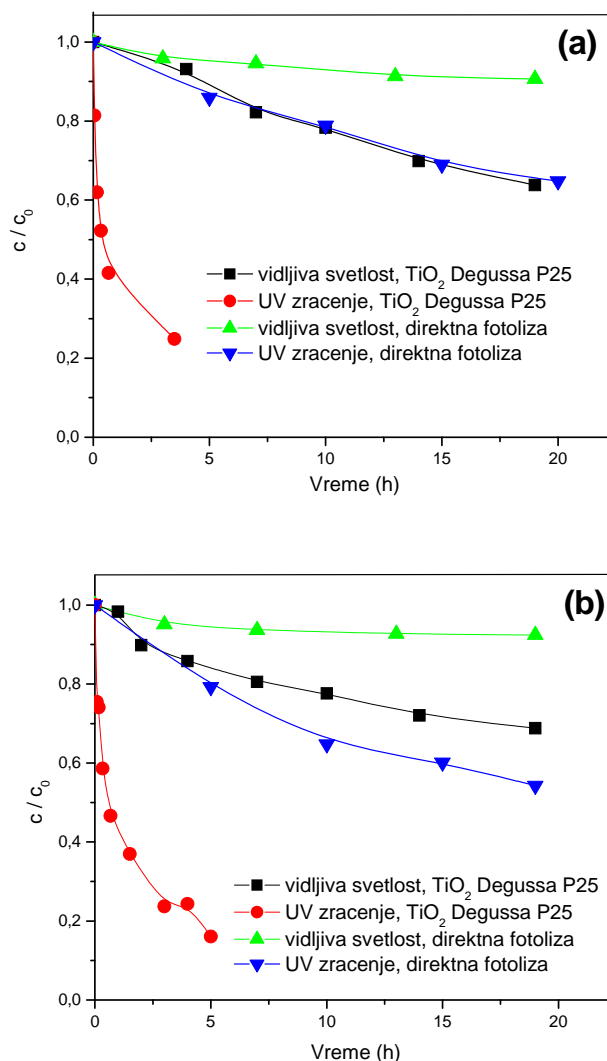
Slika 30. FTIR spektar TiO_2 Degussa P25

Na slici 31 su prikazani FTIR spektri MCPP (spektar 1), zatim razlika između spektara MCPP adsorbovanog na TiO_2 Degussa P25 i samog TiO_2 Degussa P25 (kriva 2), spektar MCPP adsorbovanog na TiO_2 Degussa P25 (spektar 3), kao i spektar samog TiO_2 Degussa P25 (spektar 4). Kao što se može videti, nakon adsorpcije herbicida na površini katalizatora, nestaje traka $\nu(\text{C}=\text{O})$ na 1704 cm^{-1} , dok se na 1722 cm^{-1} pojavljuje traka znatno manjeg intenziteta u odnosu na onu koja pripada slobodnom MCPP. Takođe se može uočiti da je pik na 1635 cm^{-1} znatno širi (spektar 3) u poređenju sa onim koji se javlja u TiO_2 Degussa P25 (spektar 4). Rezultat oduzimanja ova dva spektra je traka na 1588 cm^{-1} . Nadalje, nova traka značajnog intenziteta se pojavljuje na 1405 cm^{-1} . Ove dve trake su pripisane simetričnim i asimetričnim vibracijama nastale *RS-2-(4-hlor-*o*-toliloksi)propionatne* specije. Do sličnih rezultata dolaze i drugi autori pri proučavanju interakcije različitih kiselina sa TiO_2 (Tunesi i Anderson, 1992; Araña i dr., 2003).



Slika 31. FTIR spektri: (1) MCPP; (2) razlika između spektara MCPP adsorbovanog na TiO_2 Degussa P25 i samog TiO_2 Degussa P25; (3) MCPP adsorbovan na TiO_2 Degussa P25; (4) TiO_2 Degussa P25

Da bi se ustanovila fotokatalitička aktivnost TiO_2 Degussa P25 u oblasti vidljivog zračenja, praćena je kinetika razgradnje MCPP i MCPA u prisustvu vidljivog i UV zračenja (slika 32). Prikazane kinetičke krive dobijene su spektrofotometrijskim praćenjem brzine razgradnje aromatičnog jezgra oba herbicida. Kao što se moglo pretpostaviti na osnovu prethodne diskusije, razgradnja MCPP primenom vidljive svetlosti je očekivana (slika 32a). Do sličnog rezultata se došlo i u slučaju MCPA (slika 32b). Svakako, nakon poređenja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 Degussa P25 u prisustvu vidljivog i UV zračenja, može se reći da je u drugom slučaju brzina razgradnje MCPP, odnosno MCPA veća (tabela 9). Međutim, iz objektivnih razloga (snaga, geometrija lampe, itd.) ove brzine ne mogu direktno da se porede.



Slika 32. Kinetika fotorazgradnje (a) MCPP i (b) MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom u odsustvu/prisustvu TiO₂ Degussa P25 (2 mg cm^{-3})

Poređenjem brzine fotokatalitičke razgradnje 4-hlorfenola u prisustvu TiO₂ Degussa P25 primenom vidljivog i UV zračenja, Kim i Choi (2005) su uočili da je brzina razgradnje u oblasti UV zračenja oko 26 puta veća nego primenom vidljivog zračenja. Međutim, isti autori nalaze da upravo taj odnos brzina u velikoj meri zavisi od vrste TiO₂. Naime, uz upotrebu katalizatora Ishihara ST-01 brzina razgradnje supstrata u prisustvu vidljive svetlosti je samo oko 1,5 puta niža nego uz upotrebu UV zračenja. Iz navedenog pomenuti autori zaključuju da iako je TiO₂ Degussa P25 mnogo efikasniji katalizator u odnosu na ST-01 uz primenu UV zračenja, situacija je obrnuta u prisustvu vidljive svetlosti.

Kako bi se ispitala efikasnost katalizatora u procesima fotorazgradnje u prisustvu vidljive svetlosti, eksperimenti su, takođe, izvođeni pod uslovima direktne fotolize uz upotrebu vidljivog zračenja kao veštačkog izvora svetlosti (slika 32). Kao što se može videti, oba herbicida se razgrađuju i u ovom slučaju, iako znatno manjom brzinom, tj. oko četiri puta sporije u odnosu na fotokatalitički proces.

Tabela 9. Brzina razgradnje MCPP i MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom u prisustvu različitih vrsta katalizatora (2 mg cm^{-3}) i izvora ozračivanja

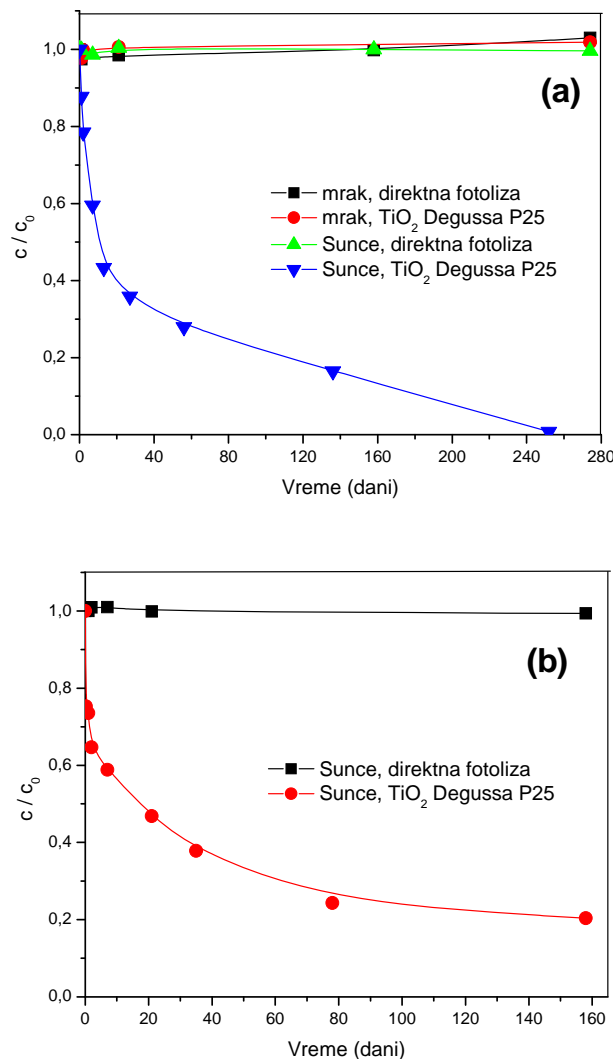
	Brzina razgradnje MCPP ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)			Brzina razgradnje MCPA ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)		
	vidljiva svetlost	UV zračenje	Sunčeva svetlost	vidljiva svetlost	UV zračenje	Sunčeva svetlost
TiO ₂ Degussa P25	0,86 [§]	9,66 [#]	0,08 [†]	0,74 [§]	9,97 [#]	0,05 [†]
Direktna fotoliza	0,22 [§]	0,79 [§]	0,00 [†]	0,18 [§]	1,08 [§]	0,00 [†]

Brzina razgradnje je izračunata za vremenski period od [†] 21 dan; [§] 19 sati; [#] 210 minuta ozračivanja.

Imajući u vidu da je MCPP stabilan pri hidrolizi i da je otporan na zagrevanje, redukciju i atmosfersku oksidaciju (Tomlin, 1995), ispitana je stabilnost njegovog rastvora ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu i u odsustvu dnevne svetlosti u intervalu pH od 1,0–9,0 tokom 13 meseci koliko je proces praćen. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ni u jednom od navedenih slučajeva ne dolazi do razgradnje supstrata. Dobijeni podatak ukazuje na stabilnost pomenutog jedinjenja pri navedenim eksperimentalnim uslovima, što svakako doprinosi važnosti proučavanja njegove fotokatalitičke razgradnje.

Nadalje je proučavana kinetika razgradnje MCPP i MCPA primenom sunčevog zračenja kako u prisustvu, tako i u odsustvu pomenutog katalizatora (slika 33). Kao što se može videti, supstrati se ne razlažu spontano u prisustvu sunčeve svetlosti tokom 274 (MCPP), odnosno 158 dana (MCPA) koliko je proces praćen. U uslovima solarne fotokatalize u prisustvu TiO₂ Degussa P25, supstrat se razgrađuje ali mnogo sporije nego primenom veštačke svetlosti. Kao što se može videti, tokom prvih 20 dana fotorazgradnja se odvija znatno većom brzinom (slika 33, tabela 9), da bi se nakon toga brzina smanjila na $0,003 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ za MCPP, odnosno na $0,0025 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ za MCPA. Imajući u vidu činjenicu da sunčevo zračenje, kao što je rečeno, sadrži veoma mali procenat UV zračenja, trebalo bi očekivati da se proces fotorazgradnje oba herbicida u prisustvu TiO₂

Degussa P25 odvija većom brzinom u slučaju primene prirodnog izvora svetlosti nego kada se koristi veštačka vidljiva svetlost. Međutim, manja brzina solarne razgradnje je posledica različitog intenziteta pomenutih izvora ozračivanja. Pored toga, razgradnja se odigrava u zatvorenom sudu bez dovoda O_2 .

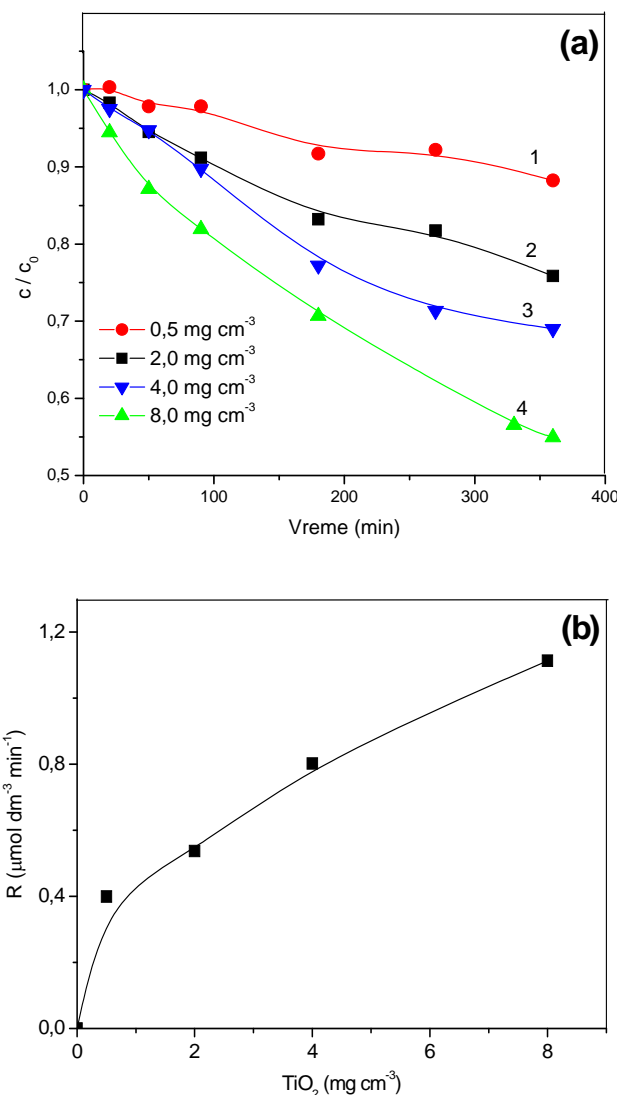


Slika 33. Kinetika razgradnje (a) MCPP i (b) MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom u odsustvu/prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3})

U cilju ispitivanja stabilnosti rastvora MCPP, njegova koncentracija je određivana u odsustvu, kao i u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (slika 33) u mraku tokom dužeg vremenskog perioda. Iz ovih rezultata proističe da je rastvor veoma stabilan jer u suštini ne dolazi do spontane razgradnje MCPP tokom devet meseci koliko je rastvor ispitivan. Važno je

naglasiti da je kinetička kriva koja se odnosi na proces razgradnje u mraku u prisustvu TiO_2 Degussa P25 korigovana za vrednost adsorbovanog supstrata na katalizatoru od 3,2%.

Uticaj masene koncentracije katalizatora na brzinu fotorazgradnje MCPP je, takođe, ispitan uz spektrofotometrijsko određivanje (slika 34). Fotorazgradnja MCPP ($0,9 \text{ mmol dm}^{-3}$) u vodenoj suspenziji TiO_2 Degussa P25 je izvedena u opsegu masenih koncentracija supstrata od $0,5\text{--}16 \text{ mg cm}^{-3}$, sa ciljem da se ustanovi optimalna količina katalizatora tokom procesa ozračivanja. Na slici 34 su prikazani rezultati koji se odnose na razgradnju supstrata pri količinama katalizatora do 8 mg cm^{-3} , iako je plato dostignut pri količini katalizatora od 12 mg cm^{-3} . Naime, pri većim količinama (iznad 8 mg cm^{-3}) katalizator se raspoređuje po zidovima reakcionog suda iznad površine rastvora i na taj način se povećava njegova reakciona površina. Istovremeno, dolazi do smanjenja količine katalizatora u samom rastvoru. Zbog različitih reakcionih uslova rada pri količinama katalizatora većim od 8 mg cm^{-3} , brzine razgradnje MCPP nisu uporedive. Iz tih razloga je količina katalizatora od 8 mg cm^{-3} odabrana kao optimalna. U *Teorijskom delu* rada je navedeno da je veliki broj autora ispitivao optimalnu masenu koncentraciju TiO_2 primenom UV zračenja. Oni su našli da varira u širokom opsegu ($0,15\text{--}2,5 \text{ mg cm}^{-3}$) zavisno od fotokatalitičkog sistema, vrste reaktora, njegovog oblika, kao i od geometrije izvora zračenja. Poredeći naše rezultate sa navedenim literaturnim, zapaža se da je u našim eksperimentima optimalna količina TiO_2 Degussa P25 u slučaju fotokatalitičke razgradnje uz vidljivu svetlost znatno viša. Razlog je najverovatnije različit mehanizam fotorazgradnje primenom vidljivog i UV zračenja. Očigledno, u slučaju fotokatalitičke razgradnje u prisustvu vidljivog zračenja, interakcija između supstrata i površine katalizatora je odlučujući faktor kada je u pitanju aktivnost vidljive svetlosti. Kim i Choi (2005) saopštavaju slične rezultate, ukazujući da različite komercijalne vrste TiO_2 , Ishihara ST-01 ($340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i Hombikat UV100 ($348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), koje imaju veće dodirne površine, pokazuju veću fotokatalitičku aktivnost kada je u pitanju 4-hlorfenol, primenom vidljive svetlosti.



Slika 34. (a) Kinetika fotorazgradnje MCPP ($0,9 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njegovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom u prisustvu različitih masenih koncentracija TiO_2 Degussa P25; (b) uticaj masene koncentracije TiO_2 na brzinu razgradnje MCPP za 360 minuta ozračivanja

U cilju potvrde razlike u mehanizmu razgradnje MCPP primenom vidljivog i UV zračenja, ispitan je uticaj 2-metil-2-propanola, poznatog hvatača $\bullet\text{OH}$ -radikala. Naime, na osnovu prethodno objavljenih rezultata (Topalov i dr., 2000; 2004), neophodno je prisustvo $\bullet\text{OH}$ -radikala za razgradnju MCPP primenom UV zračenja. S obzirom da je nađeno da prisustvo 2-metil-2-propanola praktično ne utiče na brzinu fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom vidljivog zračenja, potvrđeno je da je mehanizam razgradnje pomenutog jedinjenja primenom vidljivog zračenja različit od onog uz primenu UV zračenja. Zapaženo je, takođe, da se 75% supstrata razgrađuje nakon 12,5 sati ozračivanja, što ukazuje da

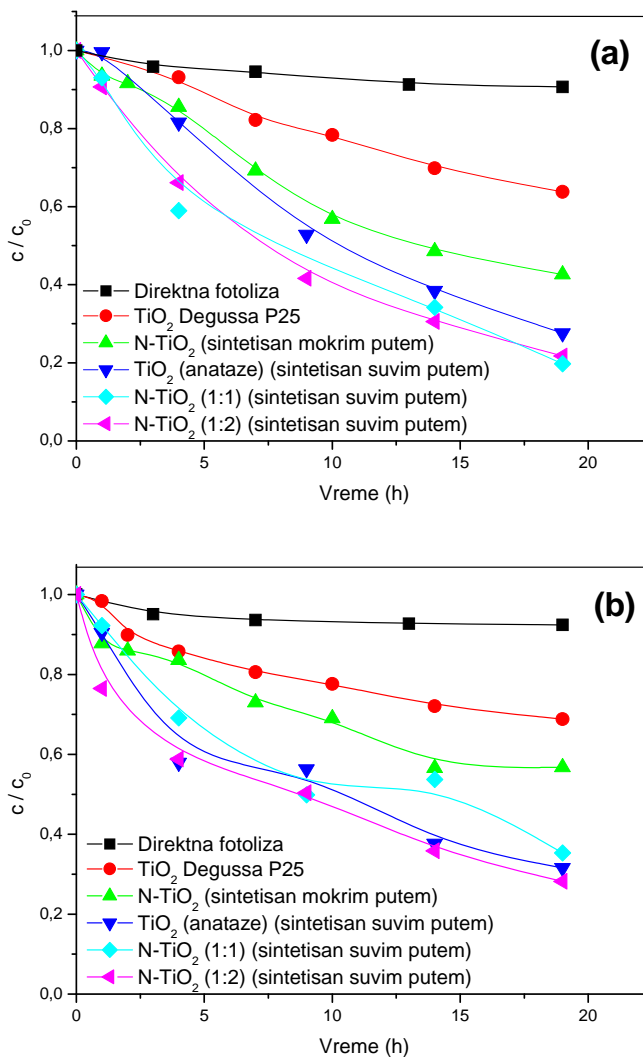
postoji tendencija za potpuno uklanjanje MCPP iz rastvora, tj. da postoji mogućnost da se pomenuti supstrat razloži primenom vidljivog zračenja ($\lambda \geq 400$ nm) i TiO₂ Degussa P25. Kim i Choi (2005) su takođe došli do sličnih rezultata proučavajući fotokatalitičku razgradnju 4-hlorfenola. Međutim, isti autori zapažaju da se dihloracetat ne razgrađuje primenom vidljivog zračenja. Takođe, Agrios i dr. (2003) zaključuju da ne dolazi do razgradnje, niti mineralizacije, 2,4,5-trihlorfenola primenom vidljive svetlosti u prisustvu TiO₂ i da jedino nastaje kuplovani produkt. Sve to ukazuje na činjenicu da efikasnost fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO₂ i primenom vidljive svetlosti u velikoj meri zavisi od vrste supstrata.

S obzirom na činjenicu da katalizator TiO₂ Degussa P25 uz primenu vidljivog zračenja nije pokazao značajniju efikasnost kada je u pitanju razgradnja MCPP, načinjen je korak dalje u smislu sinteze dopovanih katalizatora i ispitivanja njihove fotoefikasnosti na herbicidima kao što su MCPP i MCPA. Naime, kao što je opisano u *Teorijskom delu* ovog rada, katalizatori dopovani različitim elementima imaju značajnu ulogu u poboljšanju efikasnosti razgradnje različitih grupa jedinjenja primenom vidljivog zračenja.

5.1.3. Fotokatalitička aktivnost N-TiO₂ (Abramović i dr., 2009)

U cilju ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti N-TiO₂ (sintetisanih mokrim i suvim putem), praćena je fotokatalitička razgradnja MCPP (slika 35a) i MCPA (slika 35b) u prisustvu veštačke vidljive svetlosti. Na osnovu kinetičkih krivih izračunate su odgovarajuće brzine reakcija (tabela 10). Poredeći N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) i N-TiO₂ (sintetisani suvim putem), zapaženo je da je u drugom slučaju efikasnost katalizatora veća oko 2 puta. Veća efikasnost N-TiO₂ (sintetisani suvim putem) se pripisuje većoj dodirnoj površini, tj. manjoj veličini čestica ovog katalizatora u odnosu na N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) (Abazović i dr., 2008). Naime, sa smanjenjem veličine čestica površina dostupna herbicidima za adsorpciju postaje veća, kao i broj aktivnih centara na tim površinama. U česticama nanodimenzija rekombinacija fotogenerisanih parova e^-h^+ je znatno sporija u odnosu na difuziju slobodnih nosilaca naelektrisanja iz unutrašnjosti čestice do površine, što doprinosi većoj fotokatalitičkoj efikasnosti (Ollis i dr., 1989). Zbog nemogućnosti istog načina sinteze TiO₂ (anataze), koji bi predstavljao referentni uzorak za N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem), njegova efikasnost je upoređena sa TiO₂ Degussa P25.

Kao što se može videti iz tabele 10, TiO₂ Degussa P25 je u slučaju oba herbicida oko 1,5 puta manje efikasan u poređenju sa N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem), a čak 3 puta u odnosu na N-TiO₂ (sintetisani suvim putem), što je verovatno posledica stvaranja kiseoničnih vakancija tokom procesa dopovanja (Li i dr., 2005). Pored toga, veća fotokatalitička aktivnost N-TiO₂ u odnosu na TiO₂ Degussa P25 se mogla očekivati imajući u vidu refleksione spektre prikazane na slici 36 i na osnovu literaturnih podataka (Abazović i dr., 2008).



Slika 35. Kinetika razgradnje (a) MCPP i (b) MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom primenom vidljive svetlosti u odsustvu/prisustvu katalizatora (2 mg cm^{-3})

U slučaju herbicida MCPP (slika 35a) je ustanovljeno da N-TiO₂ (sintetisani suvim putem) pokazuju manje povećanje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na TiO₂ (anataze) tokom čitavog procesa ozračivanja. Kada je u pitanju MCPA, situacija je nešto drugačija (slika 35b, tabela 10), tj. sva tri katalizatora pokazuju sličnu efikasnost, ukazujući na poznatu činjenicu da fotokatalitička aktivnost zavisi i od tipa primenjenog supstrata.

Takođe je zapaženo da je efikasnost slična nezavisno od stehiometrijskog odnosa TiO₂ (anataze) i azota u ispitivanom odnosu koncentracija. Dobijeni rezultati se mogu objasniti činjenicom da se veći deo fotokatalize odvija preko samog TiO₂ (anataze) koji ujedno predstavlja i najveći deo dopovanog materijala. Pretpostavlja se da su kiseonične vakancije odgovorne za ovakvo ponašanje. Pored toga, treba naglasiti da je sadržaj azota u dopovanim katalizatorima veoma mali, tj. da se nalazi ispod granice detekcije pomoću XPS metode koja prema literaturnim podacima iznosi oko 1 at.% (Irie i dr., 2003a; Kobayakawa i dr., 2005).

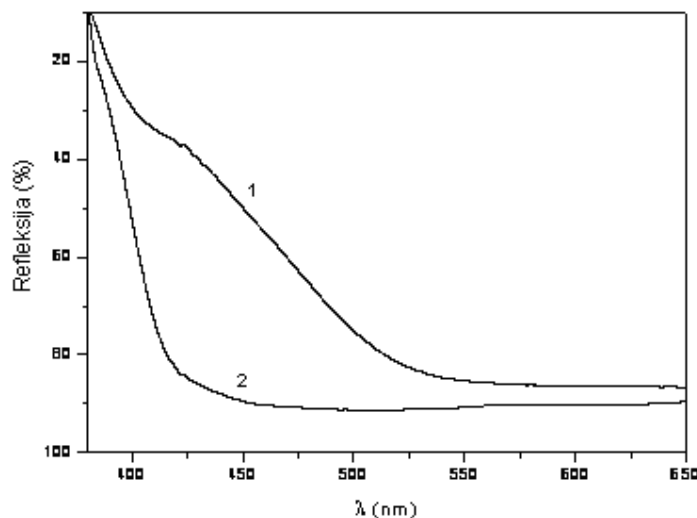
Tabela 10. Brzina razgradnje MCPP i MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom u prisustvu različitih vrsta katalizatora (2 mg cm^{-3}) i vidljivog zračenja

Katalizator	Brzina razgradnje MCPP ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)	Brzina razgradnje MCPA ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
N-TiO ₂ (sintetisan mokrim putem)	1,36	1,02
N-TiO ₂ (sintetisan suvim putem, 1:1)	2,47	2,04
N-TiO ₂ (sintetisan suvim putem, 1:2)	2,53	2,27
TiO ₂ (anataze)	2,28	2,16
TiO ₂ Degussa P25	0,86	0,74

Brzina razgradnje je izračunata za vremenski period od 19 sati ozračivanja.

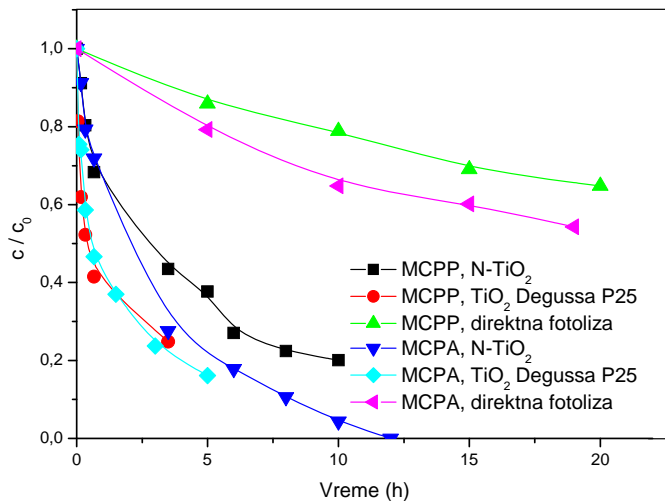
Kako bi se eliminisala mogućnost veće efikasnosti N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) u poređenju sa TiO₂ Degussa P25 zbog znatno veće površine, fotokatalitička aktivnost katalizatora je ispitana uz korišćenje UV svetlosti kao izvora ozračivanja (slika 37). Nađeno je da je brzina razgradnje u slučaju oba herbicida u prvih 210 minuta ozračivanja u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (tabela 9) oko 1,75 puta veća nego u prisustvu N-TiO₂ ($7,27 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ za MCPP, odnosno $9,31 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ za MCPA). Ova

pojava potvrđuje činjenicu da je veća aktivnost N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) u oblasti vidljivog zračenja posledica prisustva azota. Takođe, na osnovu podataka za brzinu razgradnje herbicida prikazanih u tabeli 10, može se konstatovati da je brzina razgradnje MCPP uz upotrebu vidljive svetlosti i N-TiO₂ sintetisanih na oba načina nešto viša u odnosu na MCPA. Međutim, kada je kao izvor svetlosti korišćeno UV zračenje, situacija je obrnuta. Naime, brzina razgradnje MCPA je nešto veća kada je kao katalizator korišćen N-TiO₂ (7,27 µmol dm⁻³ min⁻¹ za MCPP, odnosno 9,31 µmol dm⁻³ min⁻¹ za MCPA), kao i TiO₂ Degussa P25 (tabela 9).



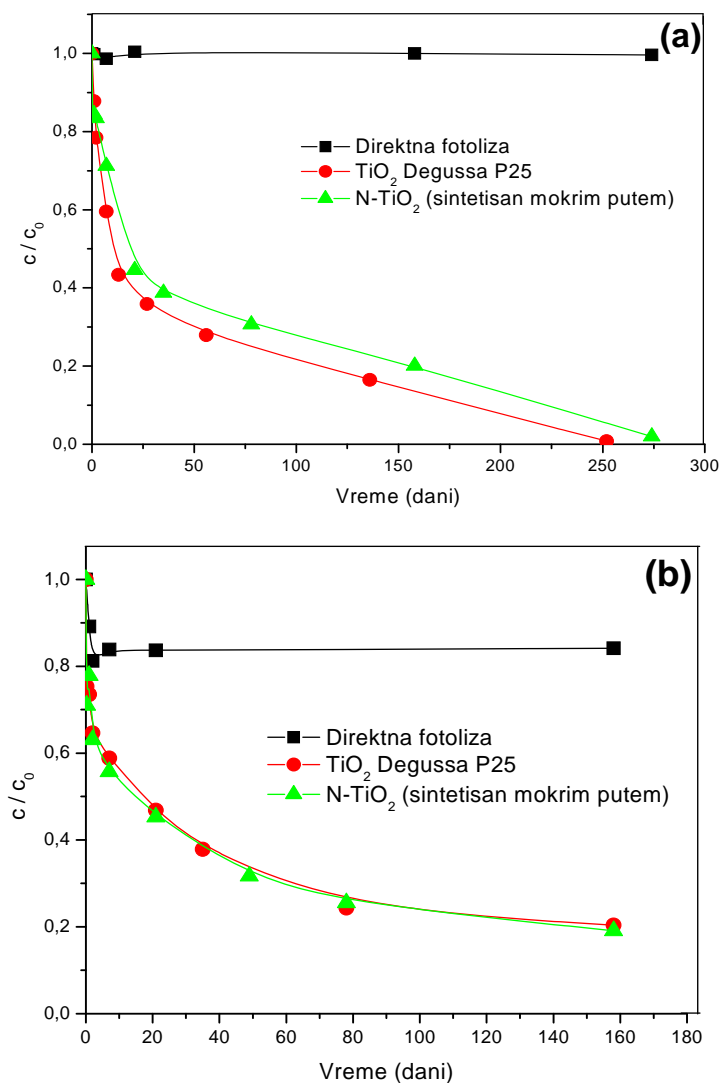
Slika 36. Refleksioni spektri: (1) N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem); (2) TiO₂ Degussa P25

U cilju ispitivanja efikasnosti katalizatora u procesu fotorazgradnje, izvedeni su eksperimenti direktne fotolize primenom vidljivog (slika 35) i UV zračenja (slika 37). Kao što se može videti, u oba slučaja dolazi do razgradnje herbicida, ali je proces mnogo sporiji nego u prisustvu katalizatora (tabele 9 i 10). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da direktna fotoliza nema značajniju ulogu kada je u pitanju ukupna brzina fotokatalitičke razgradnje, naročito kada je kao izvor zračenja korišćena vidljiva svetlost.



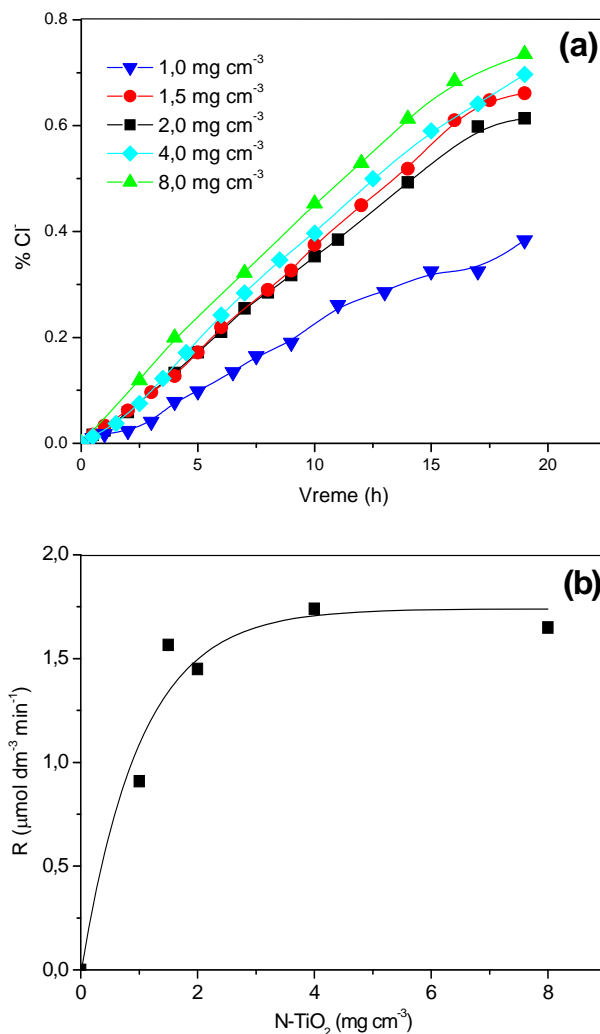
Slika 37. Kinetika razgradnje MCPP i MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom primenom UV zračenja u odsustvu/prisustvu katalizatora (2 mg cm^{-3})

Kinetika razgradnje oba herbicida je praćena i primenom sunčeve svetlosti u prisustvu i odsustvu katalizatora. Na slici 38 su prikazane odgovarajuće kinetičke krive za MCPP (a) i MCPA (b). Uočava se da se pomenuti pesticidi ne razlažu spontano primenom sunčevog zračenja, tokom 274 dana (MCPP), odnosno 160 dana (MCPA) koliko su procesi praćeni. U uslovima solarne fotorazgradnje u prisustvu N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) i TiO₂ Degussa P25, brzina razgradnje herbicida je znatno veća. Takođe se može zapaziti da se fotorazgradnja odvija preko 15 puta većom brzinom u prvih dvadeset dana u odnosu na drugi deo kinetičke krive u slučaju MCPP, dok je u slučaju MCPA ta brzina oko 13 puta veća. Kada je u pitanju TiO₂ Degussa P25 brzina razgradnje je nešto veća (oko 1,6 puta) nego u prisustvu N-TiO₂ u slučaju MCPP, dok u slučaju MCPA praktično nema razlike. Međutim, solarna brzina razgradnje je preko 100 puta sporija nego primenom veštačkog zračenja, što je i razumljivo, imajući u vidu različite intenzitete pomenutih izvora ozračivanja (Chen i dr., 2007), kao i to da se kinetika solarne razgradnje prati u zatvorenim uslovima, tokom čitavog dana i noći, bez protoka kiseonika i stalnog mešanja rastvora tokom ozračivanja, što sigurno utiče na brzinu razgradnje, kao što je ranije konstatovano.



Slika 38. Kinetika razgradnje (a) MCPP; (b) i MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njihovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom primenom sunčevog zračenja u odsustvu/prisustvu katalizatora (2 mg cm^{-3})

S obzirom da MCPP i MCPA sadrže kovalentno vezan hlor, koji tokom procesa fotokatalitičke razgradnje prelazi u hlorid (Topalov i dr., 2000; 2001; 2004), praćena je kinetika izdvajanja hlorida tokom procesa fotokatalitičke razgradnje u prisustvu N-TiO₂ sintetisanog mokrim putem (slika 39). Poredeći odgovarajuće kinetičke krive prikazane na slikama 35a i 39a, kao i vrednosti k' u slučaju primene vidljive svetlosti, može se zaključiti da se fotorazgradnja aromatičnog jezgra ($k' = 0,53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r = 0,988$) odvija uporedo sa izdvajanjem hlorida ($k' = 0,51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r = 0,998$). Imajući u vidu visok koeficijent korelacije u oba slučaja, može se zaključiti da je reakcija prvog reda.

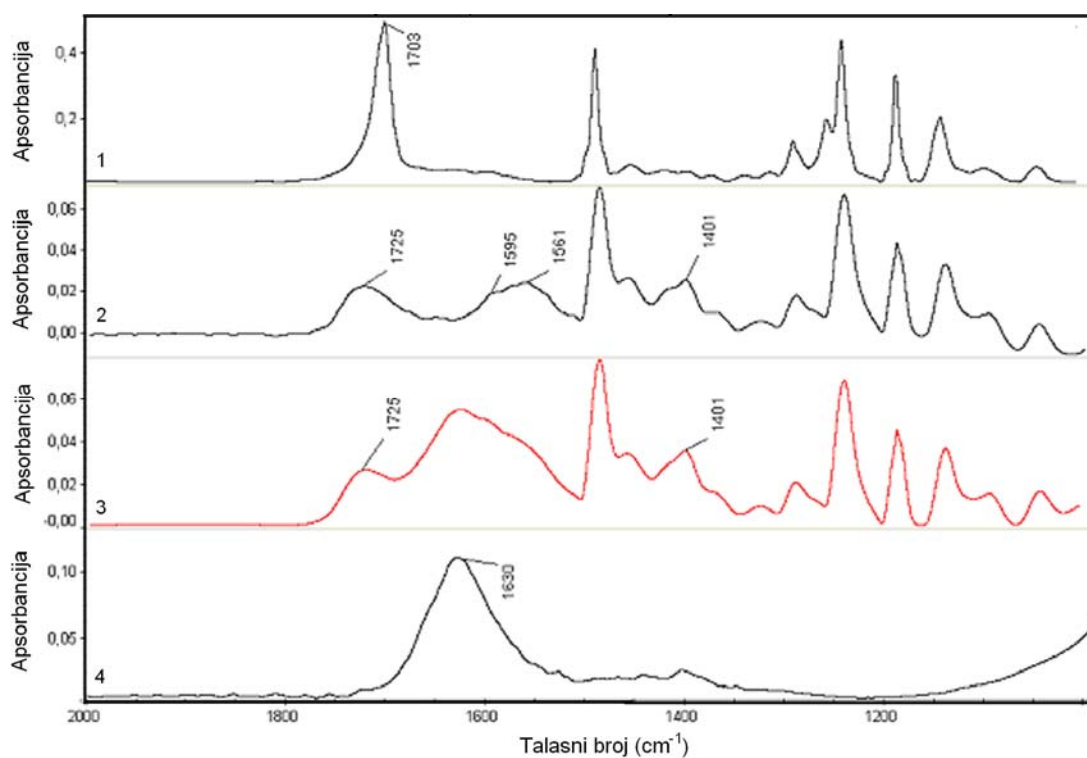


Slika 39. (a) Kinetika izdvajanja hlorida iz MCPP ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) primenom vidljive svetlosti u prisustvu različitih količina N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) snimljeno potenciometrijski; (b) uticaj masene koncentracije N-TiO₂ na brzinu razgradnje MCPP određenu za 19 h ozračivanja

Ista metoda je korišćena za ispitivanje uticaja količine katalizatora na efikasnost fotorazgradnje. Na slici 39b je prikazan uticaj količine katalizatora na brzinu fotorazgradnje MCPP. Kao što se može videti, koncentracija N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem) ima značajan uticaj na brzinu razgradnje pomenutog herbicida. Naime, do oko 4 mg cm^{-3} N-TiO₂ brzina razgradnje se povećava, pri čemu dalje povećanje koncentracije fotokatalizatora praktično ne utiče na brzinu razgradnje.

Iako su krajnji proizvodi fotorazgradnje MCPP i MCPA: CO₂, H₂O i HCl, sam proces razgradnje herbicida je praćen nastankom intermedijernih kompleksa između herbicida i N-TiO₂ kao fotokatalizatora, što je i potvrđeno snimanjem odgovarajućih FTIR

spektara. Na slici 40 su prikazani odgovarajući FTIR spektri MCPP uz primenu N-TiO₂ (sintetisan mokrim putem). Nakon adsorpcije herbicida može se jasno uočiti da dolazi do opadanje intenziteta trake koja pripada $\nu(\text{C}=\text{O})$, uz malo pomeranje sa 1703 cm⁻¹ na 1725 cm⁻¹ (spektri 1 i 2). Takođe se može zapaziti da traka na 1630 cm⁻¹ (spektar 4), koja pripada adsorbovanim molekulima vode na N-TiO₂ (Navío i dr., 1996; Einaga i dr., 2002) postaje znatno šira (spektar 3). Oduzimanjem ova dva spektra, dobija se dublet na 1595 i 1561 cm⁻¹ (spektar 2). Pored toga, na 1401 cm⁻¹ pojavljuje se nova traka značajnijeg intenziteta. Ove tri trake pripadaju asimetričnim i simetričnim vibracijama RS-2-(4-hlor-*o*-toliloksi)propionatne specije.



Slika 40. FTIR spektri: (1) MCPP; (2) razlika između spektara MCPP adsorbovanog na N-TiO₂ i samog N-TiO₂; (3) MCPP adsorbovan na N-TiO₂; (4) N-TiO₂

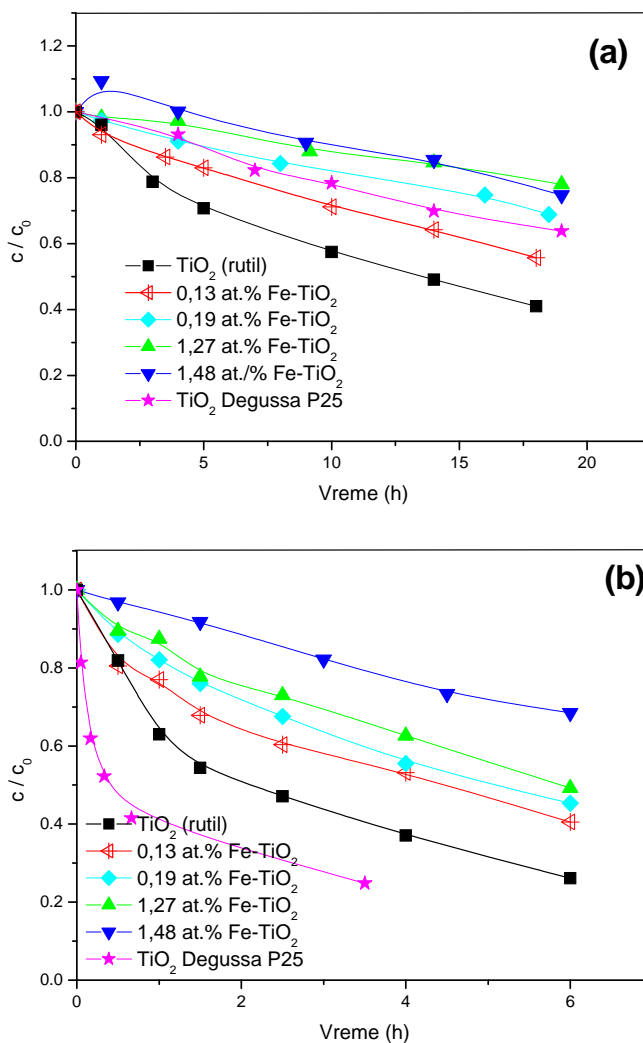
5.1.4. Fotokatalitička aktivnost Fe-TiO₂

Kao što je rečeno u *Teorijskom delu* rada, dopovanje katalizatora metalnim jonima predstavlja jedan od načina za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti procesa, jer se na taj način može povećati efikasnost fotokatalitičke razgradnje formiranjem novih strukturnih veza ili smanjenjem rekombinacije fotogenerisanih parova e^-h^+ , a sve u cilju povećanja kvantnog prinosa reakcije. Dopovanjem je, takođe, moguće poboljšati optičku aktivnost TiO₂ pomeranjem oblasti apsorpcije ka vidljivom delu spektra, o čemu je takođe bilo reči.

Zbog toga je u ovom radu ispitana i fotokatalitička aktivnost TiO₂ (rutil), kao i različitih količina Fe³⁺-jona u dopovanom katalizatoru TiO₂ (rutil) u prisustvu herbicida MCPP (slika 41) i MCPA (42), primenom vidljivog i UV zračenja. Na osnovu spektrofotometrijskih rezultata prikazanih na slici 41, može se zaključiti da je u prisustvu TiO₂ (rutil) brzina razgradnje MCPP najveća, tj. da prisustvo Fe³⁺-jona ima negativan uticaj na fotokatalitička svojstva TiO₂. Isto tako je zapaženo da sa povećanjem koncentracije Fe³⁺-jona od 0,13 do 1,48 at.% dolazi do smanjenja brzine razgradnje MCPP, što ukazuje da povećanje koncentracije Fe³⁺-jona kao dopanta nepovoljno utiče na njegova katalitička svojstva kada je u pitanju fotokatalitička razgradnja pomenutog herbicida. Najverovatnije objašnjenje za ovakvu pojavu je da se sa povećanjem količine Fe³⁺-jona povećava broj šupljina koje mogu biti zarobljene na površini katalizatora i na taj način njihova prividna pokretljivost može postati mala, što doprinosi daleko lakšoj rekombinaciji sa elektronima (Zhang i dr., 1998). Pored toga, Fe³⁺-joni uglavnom predstavljaju centre za rekombinaciju. Isto tako, povećanje koncentracije Fe³⁺-jona može dovesti do nastanka agregata Fe-oksida (Fe₂O₃ ili FeO), usled čega dolazi do daljeg smanjenja brzine fotorazgradnje, što je posledica pokretljivosti naelektrisanja i adsorptivnih osobina Fe-oksida.

U radu Carneiro i dr. (2005) primećeno je da u slučaju Fe-TiO₂ u manjoj meri dolazi do povećanja brzine razgradnje rodamin-B boje u poređenju sa TiO₂. Međutim, prisustvo većih koncentracija Fe³⁺ dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti. Slično, Feng i dr. (2004) navode poredeći katalizator sa izuzetno niskom količinom Fe³⁺-jona od 0,05 at.% sa TiO₂, da dolazi do povećanja fotokatalitičke efikasnosti, tj. do potpune razgradnje boje tokom 150 minuta ozračivanja. Međutim, sa povećanjem koncentracije Fe³⁺ od 0,10 do 0,50 at.%, kinetika obezbojavanja supstrata se ne povećava značajno. Sa

daljim povećanjem koncentracije Fe^{3+} iznad 1,0 at.%, primećeno je da je reakcija znatno sporija, ukazujući na to da pri višim koncentracijama Fe^{3+} dolazi do opadanja efikasnosti pomenutog procesa. Na osnovu prethodne diskusije, može se zaključiti da su naši rezultati donekle u saglasnosti sa rezultatima pomenutih autora imajući u vidu da pri našim eksperimentalnim uslovima dolazi do smanjenja brzine razgradnje MCPP čak i pri sadržaju Fe^{3+} -jona ispod 1,0 at%.

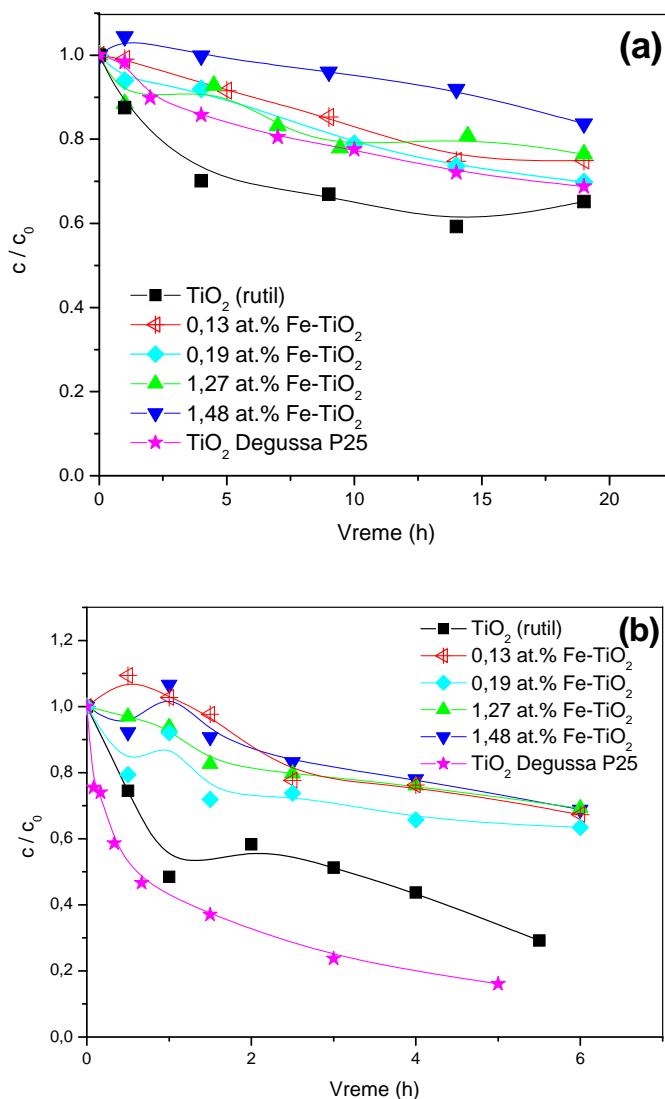


Slika 41. Kinetika razgradnje MCPP ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njegovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom primenom (a) vidljivog i (b) UV zračenja u prisustvu katalizatora (2 mg cm^{-3})

Nadalje, poredeći fotokatalitičku efikasnost TiO_2 (rutil), kao i dopovanog različitim količinama Fe^{3+} -jona sa TiO_2 Degussa P25 (slika 41a), može se videti da TiO_2 (rutil) ima veću efikasnost u odnosu na TiO_2 Degussa P25, dok je u slučaju dopovanih katalizatora situacija obrnuta. Kada je u pitanju UV zračenje (slika 41b), TiO_2 Degussa P25 se pokazao

kao najefikasniji katalizator u slučaju razgradnje MCPP. Ovo se može objasniti činjenicom da TiO_2 Degussa P25 pored 25% rutil-oblika sadrži i 75% anataze-oblika. Kao što je već naglašeno, TiO_2 Degussa P25 ima visoku fotokatalitičku reaktivnost zahvaljujući sporijoj rekombinaciji elektrona i šupljina koju uslovljava pogodan odnos dva kristalna oblika, rutil i anataze (Muneer i Bahnemann, 2002; Hurum i dr., 2005).

U slučaju kada je kao supstrat korišćen MCPA (slika 42), situacija je nešto drugačija. Naime, i u ovom slučaju je brzina razgradnje pomenutog supstrata najveća u prisustvu TiO_2 (rutil) u odnosu na dopirane katalizatore primenom oba izvora zračenja.



Slika 42. Kinetika razgradnje MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njegovih intermedijera sa aromatičnim jezgrom primenom (a) vidljivog i (b) UV zračenja u prisustvu katalizatora (2 mg cm^{-3})

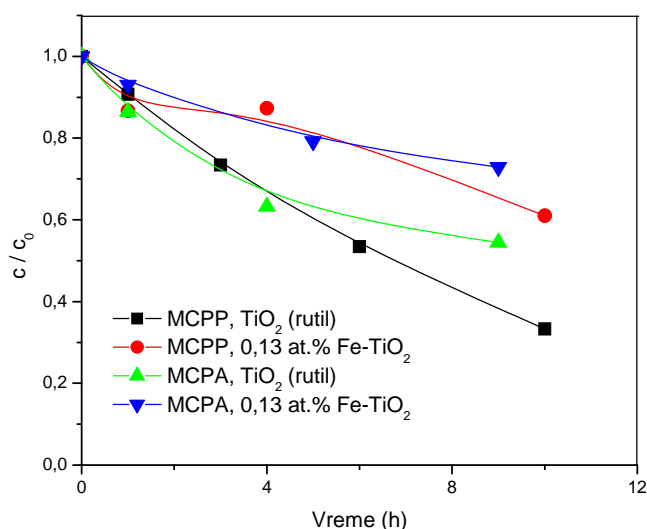
Međutim, brzina razgradnje ne opada sa porastom koncentracije Fe^{3+} -jona kao što je to slučaj kod MCPP. Naime, sa porastom koncentracije Fe^{3+} -jona do 1,27 at.% Fe-TiO₂ brzina razgradnje raste, da bi pri daljem povećanju počela da opada. Ovaj efekat nije izražen u tolikoj meri kao što je to slučaj kod MCPP uz primenu UV zračenja.

Isto tako, poredeći fotokatalitičku efikasnost TiO₂ (rutil), kao i Fe-TiO₂ dopovanih različitim količinama Fe^{3+} -jona sa TiO₂ Degussa P25 (slika 42a), situacija je slična kao kod MCPP. Naime, TiO₂ (rutil) ima veću efikasnost u odnosu na TiO₂ Degussa P25, dok je u slučaju dopovanih katalizatora situacija obrnuta. Kada je u pitanju UV zračenje (slika 42b), TiO₂ Degussa P25 se pokazao kao najefikasniji katalizator u slučaju razgradnje MCPA, isto kao kod MCPP.

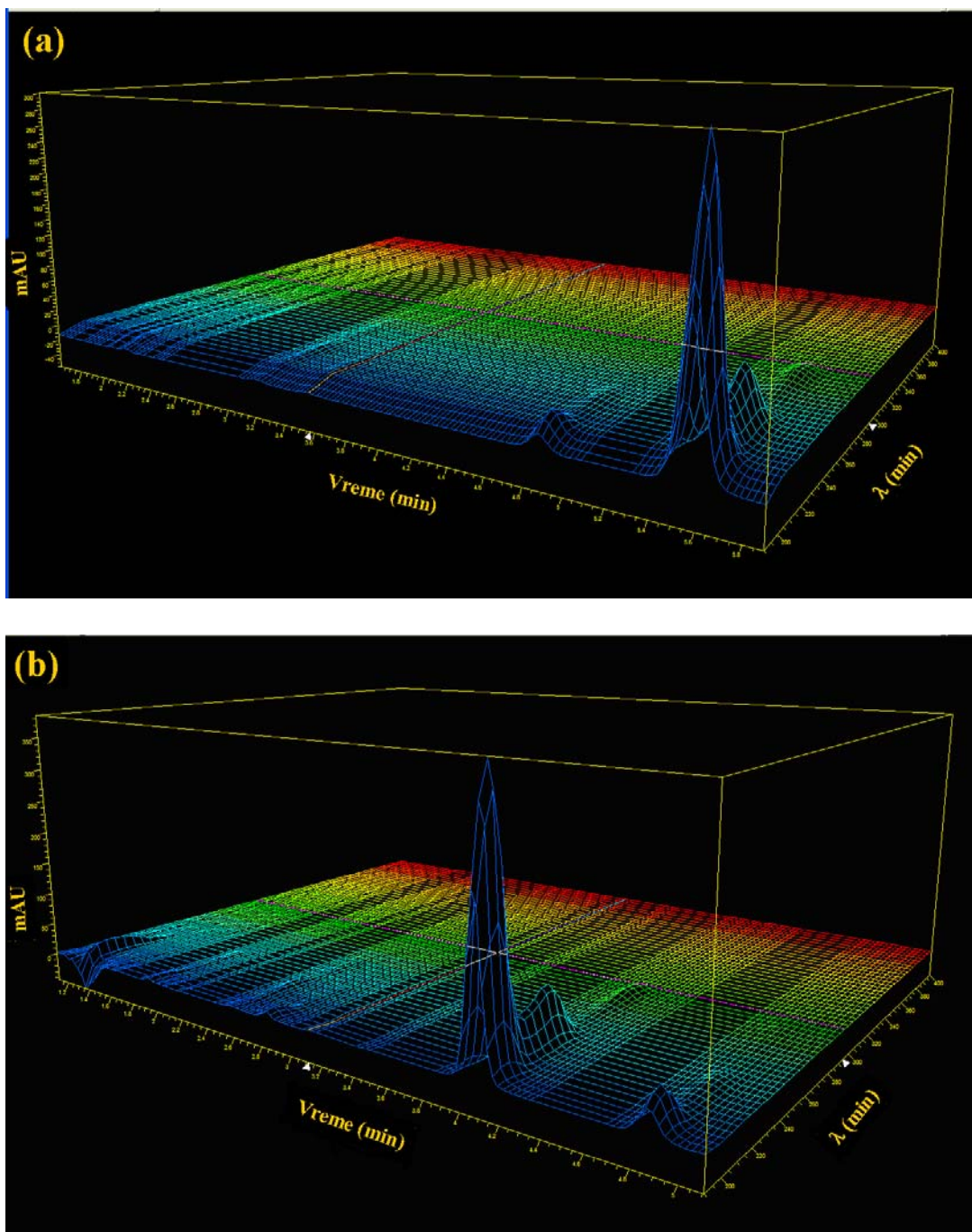
Kao što se može videti na slikama 41a, 42a i 42b, u početnom periodu fotokatalitičke razgradnje koncentracija MCPP i MCPA je veća u odnosu na početnu koncentraciju kada je količina Fe^{3+} -jona u katalizatoru najveća (1,48 at.%), što može biti posledica desorpcije herbicida pod uticajem zračenja (Zhu i dr., 2006). Kao što je rečeno, površina TiO₂ je amfoterna, odnosno pri nižim pH-vrednostima značajan broj mesta na njegovoj površini je protonovan, te je površina pozitivno naelektrisana. Takođe je poznato da se pri takvim eksperimentalnim uslovima karboksilne kiseline adsorbuju na površini katalizatora jer su svi molekuli kiseline deprotonovani i negativno naelektrisani. Na osnovu izloženog se može zaključiti da je efikasna adsorpcija kiseline čija je pK_a (3,105-3,78 za MCPP i 3,07 za MCPA) manja od izoelektrične tačke koja, kao što je rečeno, za TiO₂ (rutil) iznosi 5,1 (Machesky i dr., 1998). Takođe, u našim prethodnim radovima je na osnovu FTIR merenja potvrđeno nastajanje *RS-2-(4-hlor-*o*-toliloksi)propionatne* specije nakon adsorpcije MCPP na površini TiO₂ (Abramović i dr., 2007b; Abramović i dr., 2009). Očigledno je da je, pri ovako velikoj koncentraciji Fe dopanta, broj jona blizu ili na samoj površini čestica TiO₂ relativno veliki. Kada se disperzija osvetli, nastali elektroni bivaju brzo zarobljeni (jednačina 2.45.), što remeti površinske osobine i adsorpciju MCPA i MCPP. Kao posledica toga dolazi do povećanja koncentracije slobodnog herbicida u rastvoru u početnom periodu razgradnje. Nakon toga, razgradnja postaje u većoj meri izražena u odnosu na desorpciju.

Efikasnost procesa fotorazgradnje MCPP i MCPA je upoređena sa direktnom fotolizom primenom oba izvora zračenja (slika 32). Nađeno je da u svim slučajevima dolazi do razgradnje supstrata, ali znatno manjom brzinom u odnosu na fotokatalitičku razgradnju.

S obzirom na činjenicu da se spektrofotometrijski na istoj talasnoj dužini pored osnovnog jedinjenja prate i eventualno nastali intermedijeri, ispitana je efikasnost razgradnje polaznih jedinjenja metodom LC–DAD u prisustvu TiO_2 (rutil) i 0,13 at.% Fe- TiO_2 (slika 43). Zapaženo je da je brzina razgradnje u oba slučaja veća nego primenom spektrofotometrijskih merenja, što ujedno ukazuje na prisustvo intermedijera. Naime, u slučaju oba herbicida uočava se prisustvo intermedijera 4-hlor-2-metilfenola na retencionom vremenu od oko 4,9 min (slika 44), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Topalov i dr., 2000; 2001). Takođe je nađeno da je u slučaju oba katalizatora brzina razgradnje herbicida slična, što je i razumljivo imajući u vidu njihove slične strukturne formule i fizičke osobine.



Slika 43. Kinetika fotorazgradnje MCPP i MCPA ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 (rutil)/0,13 at.% Fe- TiO_2 katalizatora (2 mg cm^{-3}) primenom vidljivog zračenja

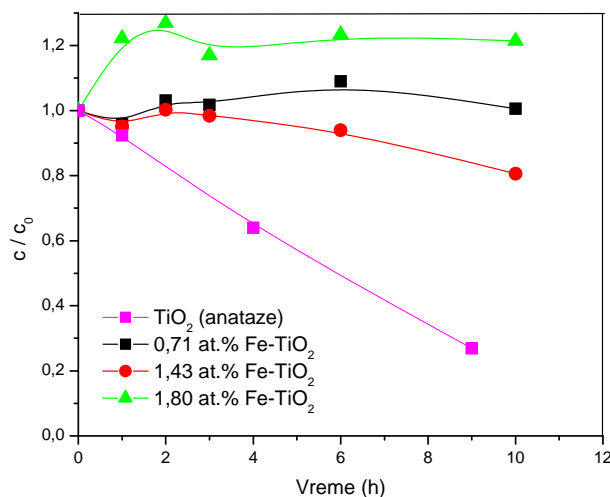


Slika 44. 3D hromatogrami MCPP (a) i MCPA (b) ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) dobijeni u prisustvu TiO_2 (rutil) (2 mg cm^{-3}) i vidljivog zračenja nakon 5 h razgradnje

Pored proučavanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom TiO_2 (rutil), kao i dopovanog različitim količinama Fe^{3+} -jona, u ovom radu je ispitana aktivnost TiO_2 (anataze), kao i dopovanog različitim količinama Fe^{3+} -jona (od 0,71 do 1,80 at.%) primenom vidljivog zračenja. U svim slučajevima je nađeno da je brzina razgradnje MCPP

znatno sporija u prisustvu dopovanih katalizatora u odnosu na TiO_2 (anataze) (slika 45). Kao što se može videti, u slučaju kada je količina Fe^{3+} -jona u katalizatoru najveća (1,80 at.%), koncentracija herbicida je veća u odnosu na početnu koncentraciju, što je naročito izraženo u početnom periodu ozračivanja slično kao u slučaju razgradnje MCPP i MCPA primenom 1,48 at.% Fe- TiO_2 (rutil). Kao što je rečeno, ova pojava je najverovatnije posledica desorpcije herbicida pod uticajem zračenja (Zhu i dr., 2006). Naime, naelektrisanja koja se pojave na površini posle osvetljavanja utiču na smanjenje adsorpcije herbicida. Međutim, tokom čitavog procesa fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom 1,80 at.% Fe- TiO_2 (anataze) koncentracija herbicida je veća u odnosu na početnu koncentraciju, što je verovatno posledica male aktivnosti pomenutog katalizatora.

Nadalje, poredeći fotokatalitičku efikasnost rutil i anataze-kristalne forme TiO_2 u slučaju herbicida MCPP je nađeno da je anataze-oblik aktivniji, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Abazović i dr., 2006). Naime, slobodni nosioci naelektrisanja su pokretljiviji u anataze-formi. Adsorpcija u vidljivoj oblasti potiče verovatno od kiseoničnih vakancija.

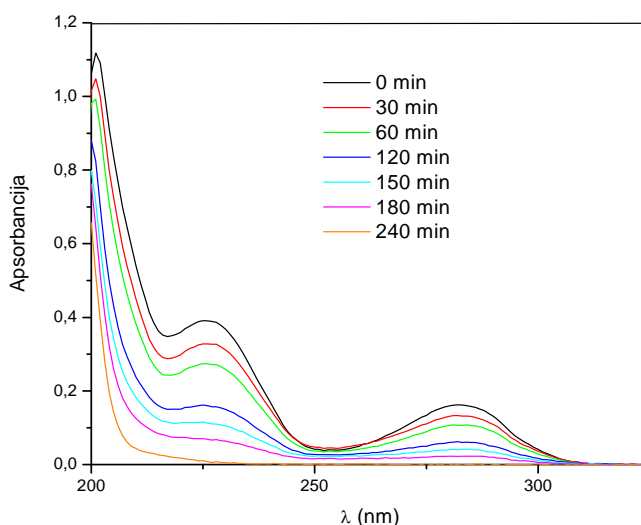


Slika 45. Kinetika razgradnje MCPP ($2,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 (anataze) i Fe- TiO_2 (2 mg cm^{-3}) primenom vidljive svetlosti

5.2. Fotokatalitička razgradnja klopiralida

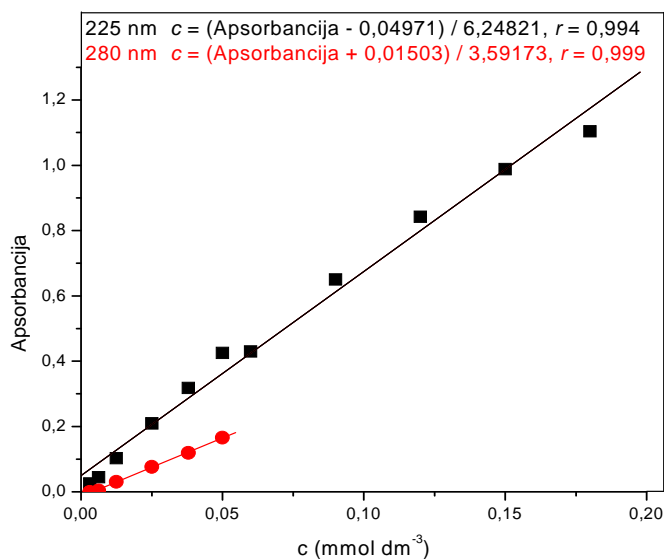
5.2.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada

Proučavanju fotokatalitičke razgradnje klopiralida prethodilo je ispitivanje optimalnih uslova rada za različite tehnike čijom primenom je proces praćen. Pre svega, da bi se odabrala odgovarajuća talasna dužina koja će poslužiti za praćenje piridinskog jezgra, snimljeni su UV spektri klopiralida u različitim fazama ozračivanja pomoću UV svetlosti u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (slika 46). Kao što se može videti, za apsorpcioni spektar klopiralida su karakteristični apsorpcioni maksimumi na 225 i 280 nm. Može se uočiti da je promena apsorbancije izrazitija na 225 nm, mada je kinetika fotorazgradnje praćena na obe talasne dužine (slika 46).



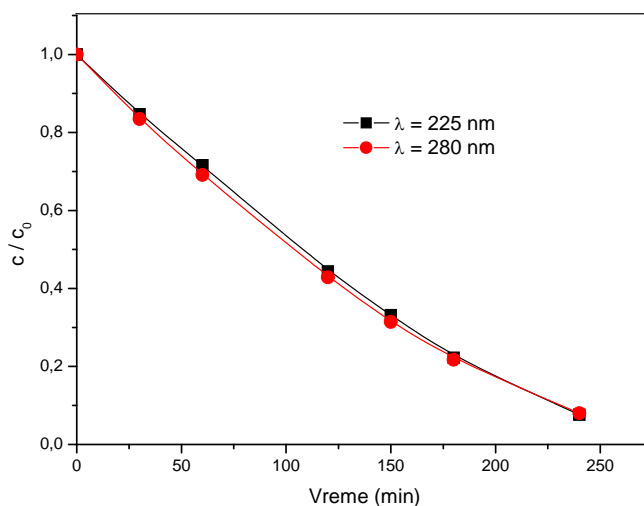
Slika 46. Spektri klopiralida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) dobijeni tokom fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i primenom UV zračenja

Kalibracione krive za spektrofotometrijska merenja su snimljene u opsegu koncentracija klopiralida od $3,1 \times 10^{-3}$ do $1,8 \times 10^{-1} \text{ mmol dm}^{-3}$ na 225 nm, odnosno do $5,0 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ na 280 nm (slika 47). Koncentracije polaznog jedinjenja u različitim vremenskim intervalima ozračivanja izračunate su iz odgovarajućih jednačina pravih dobijenih linearnom regresijom kalibracione krive.



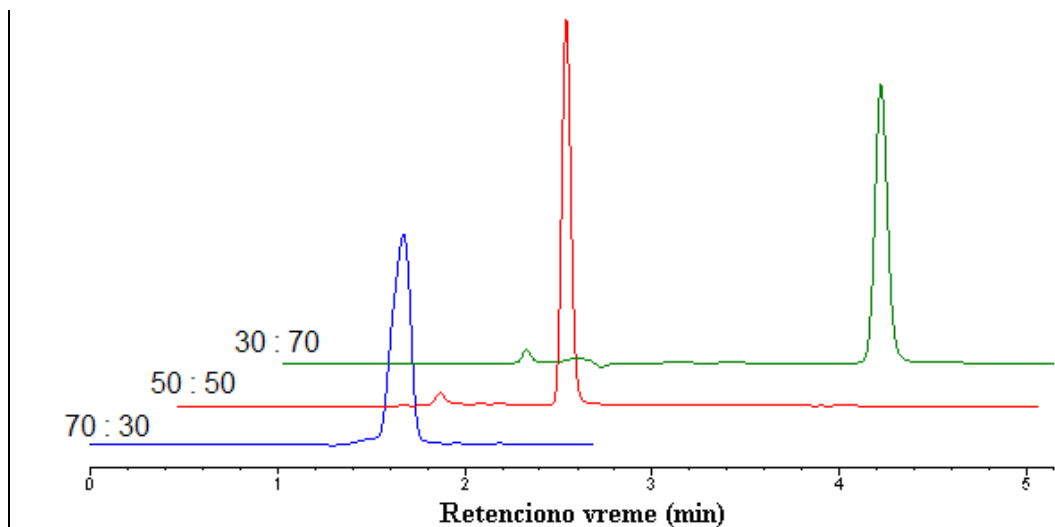
Slika 47. Kalibracione krive za spektrofotometrijsko određivanje klopiralida na 225 i 280 nm

Na slici 48 su prikazane odgovarajuće kinetičke krive dobijene praćenjem promene apsorbancije na 225 nm i 280 nm. Kao što se može videti, praktično nema razlike između dobijenih kinetičkih krivih, što ukazuje da se na obe talasne dužine prate ista jedinjenja, tj. polazno jedinjenje i nastali intermedijeri sa piridinskim jezgrom.



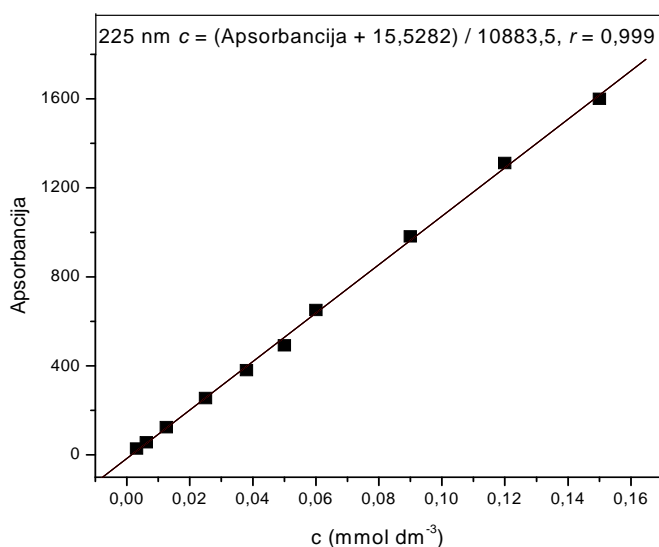
Slika 48. Kinetičke krive fotokatalitičke razgradnje klopiralida (1,0 mmol dm⁻³) i njegovih intermedijera sa piridinskim jezgrom u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (2 mg cm⁻³) primenom UV zračenja

U cilju postizanja optimalnih uslova rada na LC–DAD ispitan je i uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma, tj. na efikasnost razdvajanja. Ispitana je mobilna faza ACN : voda (slika 49) u različitim zapreminskim odnosima. Kao što se može videti, primenom mobilne faze ACN : voda 30 : 70 (v/v), dobijen je oštar, dobro definisan pik.



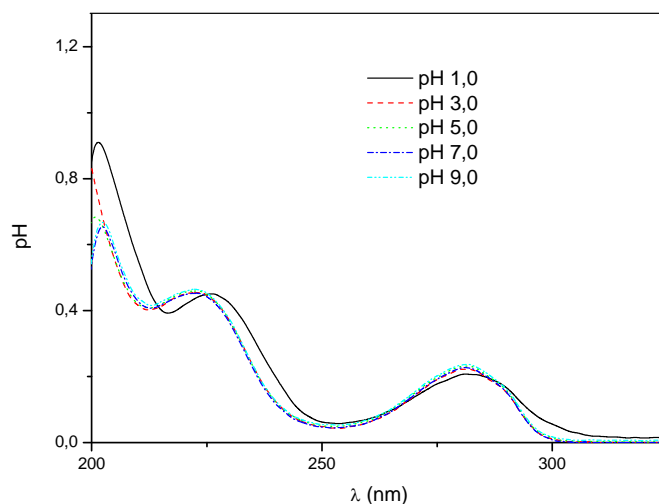
Slika 49. Uticaj sastava mobilne faze ACN : voda (v/v) na izgled hromatograma za klopivalid ($5 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$); protok $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 225 \text{ nm}$

Nakon izbora optimalnih uslova rada, izvršena je kalibracija instrumenta u opsegu koncentracija klopivalida od $3,1 \times 10^{-3}$ do $1,5 \times 10^{-1} \text{ mmol dm}^{-3}$ (slika 50).



Slika 50. Kalibraciona kriva za određivanje klopivalida primenom LC–DAD. Mobilna faza: ACN : voda 30 : 70 (v/v); retenciono vreme 3,2 min; protok $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 225 \text{ nm}$

S obzirom da razgradnja klopiralida može biti praćena promenom pH zbog nestajanja osnovnog jedinjenja ($pK_1 1,4 \pm 0,1$ i $pK_2 4,4 \pm 0,1$) (Corredor i dr., 2006), kao i zbog eventualnog nastajanja HCl i $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ -jona (zbog prisustva hlora i azota u molekulu), proučen je uticaj pH na izgled spektra klopiralida (slika 51). Kao što se može videti, u ispitivanom opsegu pH dolazi do određenih promena u izgledu spektra, pri čemu je pri pH 1,0 dobijen spektar sa dobro definisanim maksimumom na 225 nm. Zbog toga je ova pH-vrednost podešavana pri spektrofotometrijskom praćenju kinetike fotorazgradnje klopiralida.



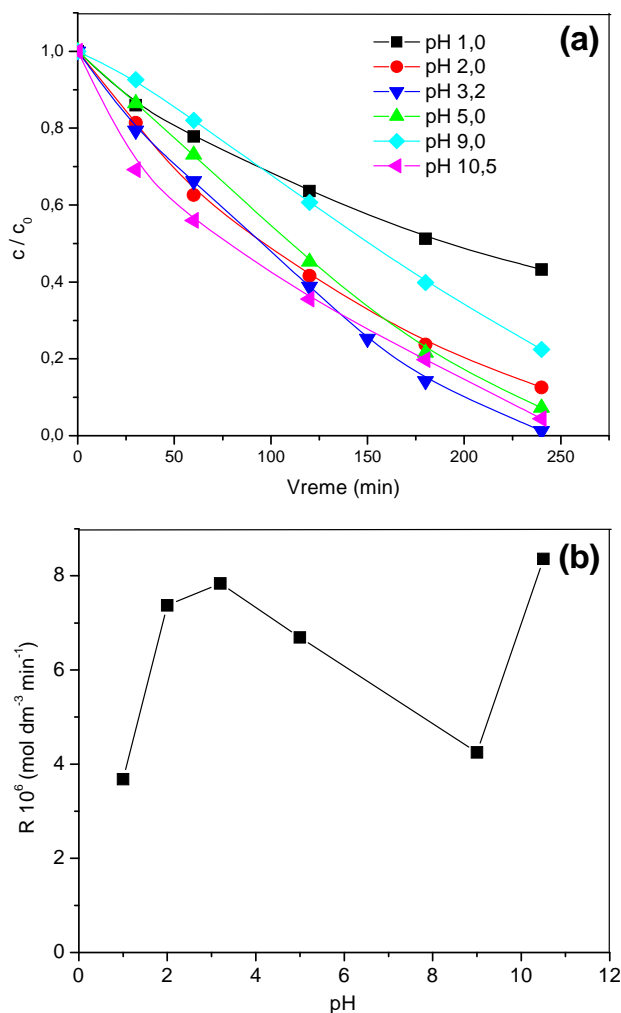
Slika 51. Uticaj pH na izgled apsorpcionog spektra klopiralida ($5 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$)

5.2.2. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 Degussa P25 (Abramović i dr., 2007a; Šojić i dr., 2009)

Uticaj pH. Imajući u vidu da je klopiralid stabilan u kiseloj sredini i na svetlosti (Tomlin, 1995), jedan od prvih koraka u proučavanju uticaja različitih faktora na stabilnost rastvora klopiralida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) bilo je ispitivanje uticaja pH LC–DAD tehnikom. Eksperimenti su izvođeni kako u prisustvu, tako i u odsustvu dnevne svetlosti u intervalu pH od 1,0–9,0. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ni u jednom slučaju ne dolazi do razgradnje supstrata u periodu od sedam meseci koliko je proces praćen, što ukazuje na njegovu stabilnost pri pomenutim eksperimentalnim uslovima. To je jedan od

pokazatelja koji ukazuje na važnost proučavanja efikasnosti procesa fotokatalitičke razgradnje klopivalida.

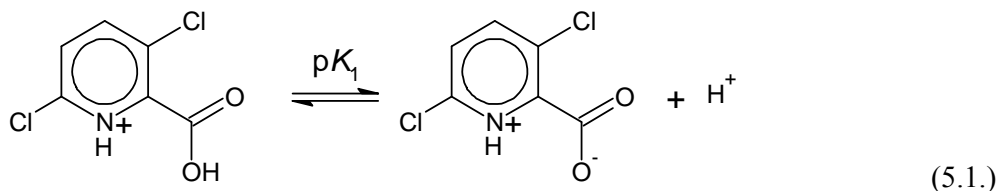
pH-vrednost rastvora klopivalida je svakako važan faktor u reakcijama heterogene fotokatalize, budući da utiče na površinsko naelektrisanje fotokatalizatora i veličinu agregata njegovih čestica, te je zbog toga predmet proučavanja u mnogobrojnim radovima (Theurich i dr., 1996; Muneer i dr., 2001; Muneer i Bahnemann, 2002; Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006; Chu i dr., 2007; Singh i dr., 2007). Iz tog razloga, ispitivan je uticaj pH u oblasti između 1,0 i 10,5 (slika 52) na brzinu fotorazgradnje klopivalida u vodenoj suspenziji TiO₂ Degussa P25.



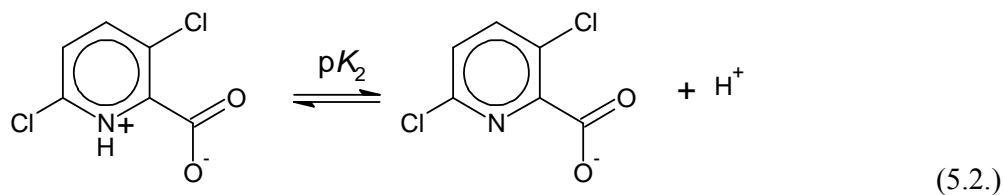
Slika 52. (a) Kinetika fotorazgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) praćena pri različitim početnim pH-vrednostima u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (2 mg cm^{-3}); (b) uticaj početnog pH na brzinu razgradnje klopivalida određenu za prvih 120 minuta ozračivanja

Uočeno je da sa povećanjem pH od 1,0 do 3,2 brzina razgradnje raste u početnom periodu. Međutim, sa daljim povećanjem pH brzina razgradnje opada, pri čemu iznad pH 9,0 ponovo dolazi do porasta brzine razgradnje klopiralida.

Tumačenje uticaja pH-vrednosti na fotokatalitičku razgradnju je veoma složen proces zbog uticaja brojnih faktora, kao što su elektrostatičke interakcije između površine poluprovodnika, molekula rastvarača supstrata i radikala nastalih tokom reakcionog procesa. Kao što je već rečeno, izoelektrična tačka za TiO₂ Degussa P25 iznosi oko pH ~ 6,25 (Atiqur Rahmann i Muneer, 2005). Naime, površina TiO₂ je pozitivno naelektrisana (TiOH₂⁺) u kiseljoj sredini (pH < 6,25) a negativno naelektrisana (TiO⁻) u baznoj sredini (pH > 6,25) (Atiqur Rahmann i Muneer, 2005) i na taj način utiče na adsorpciju klopiralida, kao i na brzinu njegove razgradnje. Imajući u vidu da p*K*-vrednosti za klopiralid iznose 1,4 ± 0,1 i 4,4 ± 0,1 (Corredor i dr., 2006), niža p*K*₁-vrednost ukazuje na disocijaciju karboksilne grupe (jednačina 5.1.):



pri čemu viša p*K*₂-vrednost ukazuje na protonaciju–disocijaciju heterocikličnog azota (jednačina 5.2.):



može se pretpostaviti da je veća brzina fotorazgradnje supstrata (oko 2 puta) pri nižim pH-vrednostima od 1,0 do 3,2 posledica disocijacije karboksilne grupe, sa jedne strane i deprotonacije piridinskog azota (u veoma malom stepenu) s druge strane. Na taj način dolazi do stvaranja favorizujućih električnih sila koje se manifestuju kao privlačne sile između pozitivno naelektrisane površine katalizatora i klopiralidnog anjona. Međutim, već pri pH 5,0, dolazi do manjeg opadanja brzine fotorazgradnje, verovatno kao posledica

smanjenja broja pozitivnih mesta na površini katalizatora. Dalje povećanje pH dovodi do daljeg opadanja brzine fotorazgradnje, što je verovatno posledica uticaja nekoliko faktora. Kao što je već rečeno, pri $\text{pH} > 6,25$, površina TiO_2 je negativno naelektrisana, što dovodi do odbijanja klopivalidnog anjona. Pored toga, nastaju nepovoljne električne sile, tj. dolazi do odbijanja između negativno naelektrisane površine katalizatora i OH^- . Međutim, pri većoj koncentraciji OH^- ($\text{pH} 10,5$) dolazi do blagog povećanja brzine reakcije. Ova pojava se može pripisati povećanju koncentracije nastalih $\cdot\text{OH}$ -radikala zbog prisustva većeg broja OH^- -jona u rastvoru (Aramendía i dr., 2005; Lair i dr., 2008) (jednačina 2.3.).

Na kraju se može zaključiti da, u slučajevima kada je vrednost početnog $\text{pH} > 5,0$, dolazi do opadanja pH tokom fotokatalitičke razgradnje. Naime, nakon 240 minuta ozračivanja tokom procesa razgradnje klopivalida pH-vrednost opada od 9,0 do oko 5, tj. od pH 10,5 do oko 6, što takođe objašnjava relativno malu razliku u brzini razgradnje pri $\text{pH} \geq 2,0$. Ova vrednost pH je pogodna za nastanak organskih kiselina male molekulske mase i HCl u procesu oksidacije klopivalida, o čemu će biti reči kasnije. Za dalje praćenje toka fotokatalitičke razgradnje klopivalida pH-vrednost 3,2 je izabrana kao optimalna iako je pri ovoj pH-vrednosti brzina razgradnje u početnom periodu nešto niža u odnosu na pH 10,5. Međutim, tokom daljeg procesa ozračivanja brzina razgradnje pri pH 3,2 je nešto veća. Pored toga, s obzirom da prirodno pH za rastvor klopivalida iznosi 3,2, nije potrebno dodatno podešavanje.

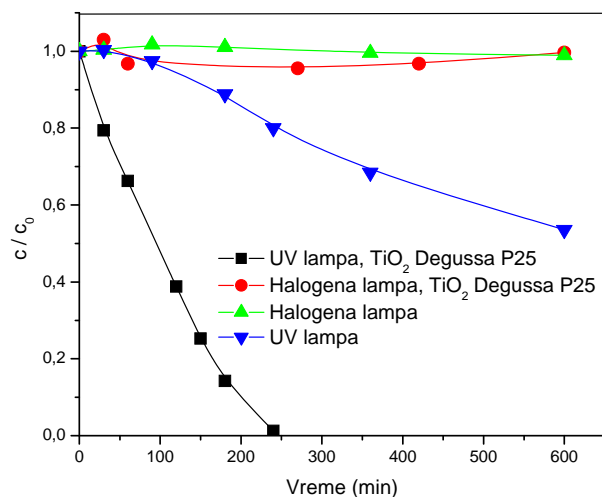
Sve kinetičke krive u početnom periodu razgradnje mogu se opisati pseudo-prvim redom reakcije (osim kada je u pitanju praćenje izdvajanja hlorida, pri čemu je reakcija nultog reda). Dobijene konstante brzine pseudo-prvog reda su korišćene za izračunavanje brzine razgradnje klopivalida prema jednačini (5.3.), osim u slučaju izdvajanja hlorida.

$$-\frac{dc}{dt} = k'c_0 \quad (5.3.)$$

Uticaj različitih izvora zračenja. Da bi se ispitala fotokatalitička aktivnost TiO_2 Degussa P25, upoređena je kinetika fotokatalitičke razgradnje klopivalida primenom UV i vidljive svetlosti LC–DAD tehnikom (slika 53). Može se uočiti da je u prvom slučaju brzina razgradnje pomenutog herbicida veća (tabela 11), ali iz objektivnih razloga ove brzine nisu direktno uporedive, o čemu je već bilo reči.

Uticaj prisustva katalizatora. Kako bi se ispitala efikasnost katalizatora u procesima fotorazgradnje, eksperimenti su takođe izvođeni u uslovima direktne fotolize uz

primenu UV, kao i vidljive svetlosti (slika 53). Rezultati ovih eksperimenata pokazuju da se klopivalid razgrađuje primenom UV zračenja, iako znatno manjom brzinom (oko pet puta sporije) u odnosu na proces fotokatalitičke razgradnje (tabela 11). U slučaju vidljive svetlosti do fotolize supstrata praktično ne dolazi.



Slika 53. Kinetika razgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u odsustvu/prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3})

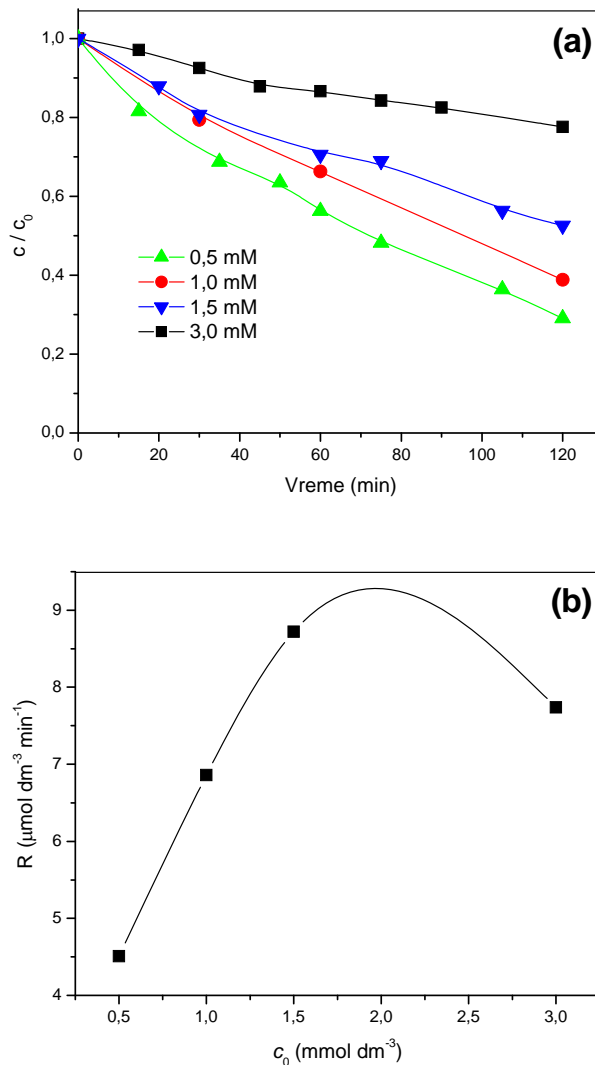
Tabela 11. Uticaj različitih vrsta ozračivanja na brzinu razgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$)

	Brzina razgradnje ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)	
	UV zračenje	vidljiva svetlost
TiO_2 Degussa P25	4,11	0,14
Direktna fotoliza	0,83	0,00

Brzina razgradnje izračunata za vremenski period od 240 minuta ozračivanja.

Uticaj početne koncentracije supstrata. Brzina fotokatalitičke razgradnje raste sa porastom koncentracije klopivalida od $0,5$ do $1,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (slika 54). Dalje povećanje koncentracije supstrata dovodi do smanjenja brzine razgradnje. Kao što je rečeno u *Teorijskom delu* rada, takvo ponašanje može biti posledica povećanja početne koncentracije klopivalida, pri čemu se više molekula organske supstance adsorbuje na površini TiO_2 . Međutim, s obzirom da intenzitet svetlosti, vreme ozračivanja i količina katalizatora ostaju konstantni, koncentracija O_2^- i $\bullet\text{OH}$ na površini TiO_2 se ne povećava i

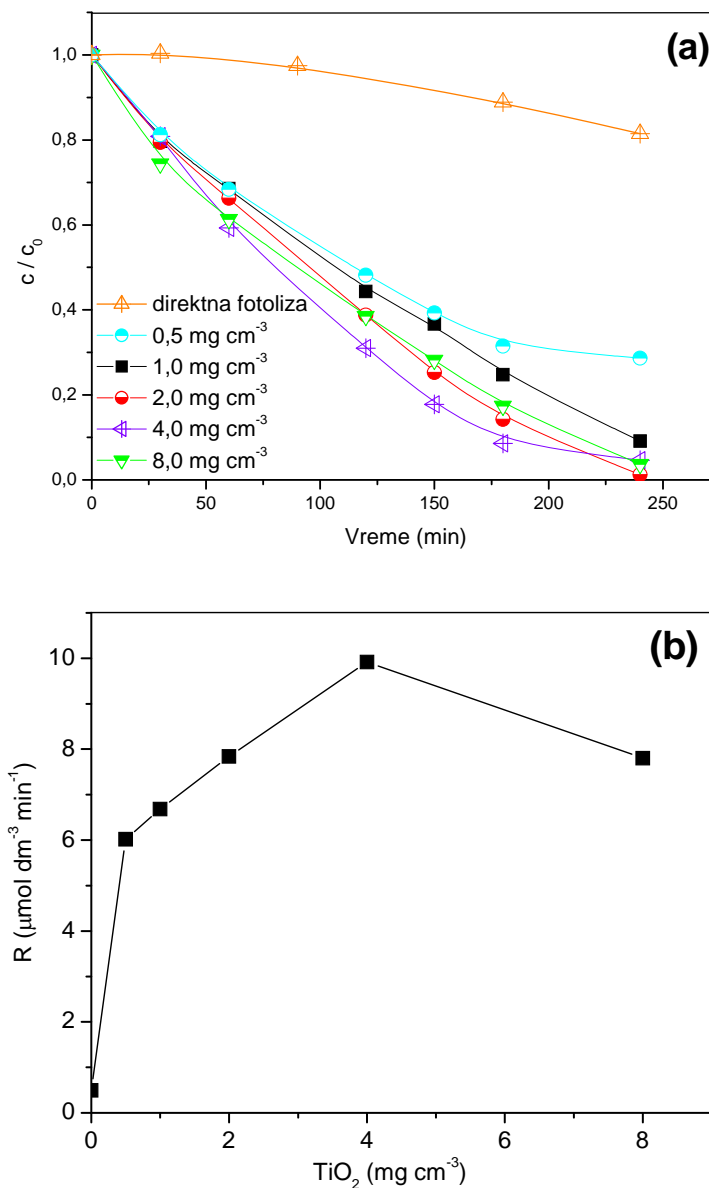
kao posledica toga dolazi do relativnog smanjenja efikasnosti fotorazgradnje supstrata sa daljim povećanjem njegove koncentracije (Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006).



Slika 54. (a) Kinetika fotorazgradnje klopipralida pri različitim početnim koncentracijama (mmol dm^{-3}) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}); (b) uticaj početne koncentracije klopipralida na brzinu razgradnje određenu za prvih 120 minuta ozračivanja

Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje klopipralida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) ispitan je u opsegu koncentracija od $0,5\text{--}8 \text{ mg cm}^{-3}$, sa ciljem da se odredi optimalna količina fotokatalizatora tokom procesa ozračivanja. Kao što se može videti sa slike 55, dodatak fotokatalizatora može značajno da poveća brzinu razgradnje klopipralida u poređenju sa direktnom fotolizom, tj. u odsustvu katalizatora. Takođe, sa

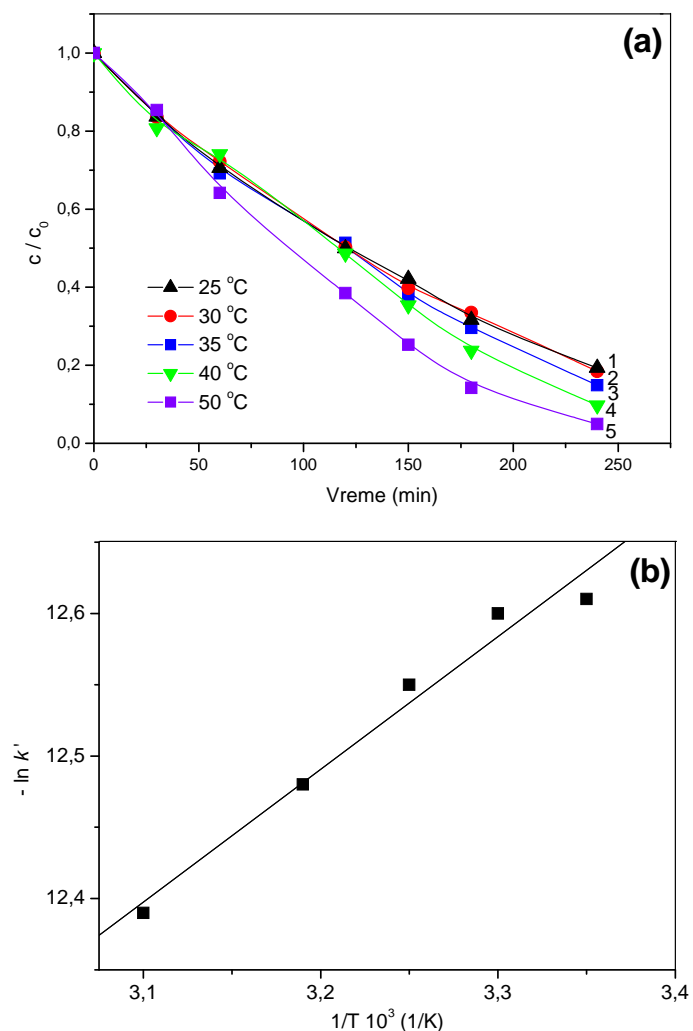
povećanjem količine TiO_2 Degussa P25 do 4 mg cm^{-3} , brzina razgradnje se povećava, da bi sa daljim povećanjem masene koncentracije došlo do smanjenja brzine razgradnje (slika 55). Naime, optimalna količina primenjenog fotokatalizatora u ovom slučaju je oko 4 mg cm^{-3} , iako efekat smanjenja brzine fotorazgradnje nakon dostizanja optimalne masene koncentracije TiO_2 nije u većoj meri izražen (slika 55).



Slika 55. (a) Kinetika fotorazgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu različitih masenih koncentracija TiO_2 (mg cm^{-3}); (b) uticaj masene koncentracije TiO_2 Degussa P25 na brzinu razgradnje klopivalida određenu za prvih 120 minuta ozračivanja

Teorijski, povećanje količine katalizatora iznad optimalne vrednosti ne bi trebalo da ima uticaja na brzinu fotorazgradnje jer je sva dostupna svetlost već iskorišćena. Međutim, pri višim masenim koncentracijama TiO_2 dolazi do agregacije čestica, a samim tim se smanjuje i dodirna površina između supstrata i fotokatalizatora, što uslovljava smanjenje broja aktivnih mesta na površini katalizatora, tako da dolazi do smanjenja brzine fotorazgradnje. Pored toga, povećanje zamućenosti rastvora i rasipanja svetlosti od strane čestica može, takođe, biti razlog smanjenja brzine razgradnje (Vione i dr., 2005). Takođe, pri količinama katalizatora većim od optimalne, intenzitet UV zračenja se smanjuje zbog smanjenja stepena prodiranja i pojave rasejanja svetlosti usled povećanja količine katalizatora, što je uslovljeno ukupnim smanjenjem efikasnosti procesa (Wong i Chu, 2003).

Na slici 56a je prikazan **uticaj temperature** na brzinu razgradnje klopivalida. Na osnovu kinetičkih krivih c (supstrat) prema t (ozračivanja) za sve ispitivane temperature izračunate su vrednosti za konstantu brzine reakcije nultog reda, k' (tabela 12). Kao što se može videti iz tabele 12, vrednost k' raste sa porastom temperature, što je verovatno posledica povećanja učestalosti sudara molekula u rastvoru. Na slici 56b je prikazana odgovarajuća Arenijusova kriva, iz koje je izračunata ukupna prividna energija aktivacije koja iznosi $7,74 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ova vrednost je u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima (Chen i Ray, 1998; Herrmann, 2005; Lair i dr., 2008), na osnovu kojih se vrednosti prividne energije aktivacije fotokatalitičke oksidacije kreću u opsegu od $5,5$ do $28,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mali uticaj temperature na brzinu fotokatalitičke razgradnje objašnjava se niskom vrednošću energije aktivacije u poređenju sa uobičajenim toplotnim reakcijama.



Slika 56. (a) Kinetika fotorazgradnje piridinskog jezgra pri različitim temperaturama u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i UV zračenja; (b) Arenijusova kriva, zavisnost $-\ln k'$ u odnosu na $1/T$

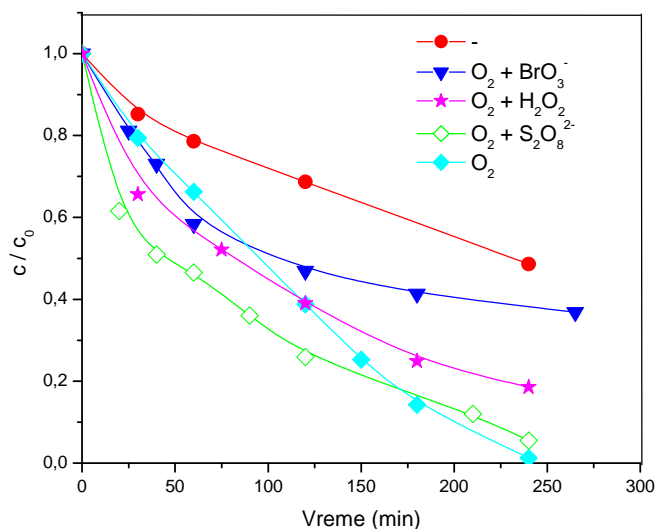
Tabela 12. Uticaj temperature (T) na brzinu razgradnje piridinskog jezgra

T (K)	k' ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)§	r^\dagger
298	3,34	0,990
303	3,38	0,991
308	3,53	0,992
313	3,79	0,993
323	4,15	0,982

§ k' izračunata za 240 minuta ozračivanja;

† koeficijent linearne regresije.

Uticaj elektron-akceptora. Kao što je rečeno u *Teorijskom delu* rada, jedan od većih problema pri korišćenju TiO_2 kao fotokatalizatora je pojava rekombinacije parova $e^- - h^+$, koja je veoma izražena u odsustvu odgovarajućeg elektron-akceptora ili donora, što može dovesti do smanjenja efikasnosti fotokatalitičkog procesa (Qamar i dr., 2006). Kao najčešće primenjivan elektron-akceptor koristi se kiseonik. Kao što se može videti sa slike 57 i iz tabele 12, prisustvo kiseonika ubrzava reakciju preko dva puta. U cilju povećanja nastanka $\bullet\text{OH}$ -radikala i sprečavanja rekombinacije $e^- - h^+$, pored kiseonika najčešće se koriste H_2O_2 , KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Muneer i dr., 2001; Muneer i Bahnemann, 2002; Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006). Odgovarajući jedno-elektronski redukcionni potencijali (izmereno u odnosu na SHE) za različite specije iznose $E(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -155 \text{ mV}$, $E(\text{H}_2\text{O}_2/\bullet\text{OH}) = 800 \text{ mV}$, $E(\text{BrO}_3^-/\text{BrO}_2^{\bullet}) = 1150 \text{ mV}$ i $E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{\bullet-}) = 1100 \text{ mV}$ (Wardman, 1998). Sa termodinamičke tačke gledišta sve navedene supstance bi trebalo da su efikasniji elektron-akceptori od kiseonika. Pored kiseonika, ispitan je efekat pomenutih elektron-akceptora na fotokatalitičku razgradnju klopivalida (slika 57, tabela 13). Kao što se može videti, njihov dodatak pokazuje značajan i različit efekat na kinetiku fotokatalitičke razgradnje klopivalida. Naime, na početku reakcije, svi elektron-akceptori ubrzavaju proces razgradnje, pri čemu je redosled sledeći: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{KBrO}_3$. Do sličnih rezultata su došli Qourzal i dr. (2008). Međutim, tokom daljeg procesa razgradnje u prisustvu akceptora dolazi do smanjenja brzine reakcije. Moguće objašnjenje može biti promena u reakcionom mehanizmu fotokatalitičke razgradnje klopivalida. Ova pojava naročito je izražena u slučaju KBrO_3 . Inhibicija razgradnje sa KBrO_3 je verovatno posledica toga što su BrO_3^- -joni hvatači $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina, kao i smanjenja UV zračenja koje dopire do čestica TiO_2 zbog prisustva BrO_3^- (Burns i dr., 1999). U slučaju primene H_2O_2 , odnosno $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, do smanjenja brzine razgradnje dolazi tek nakon dužeg vremena ozračivanja ($t > 120 \text{ min}$, odnosno $t > 170 \text{ min}$). U nekim slučajevima, H_2O_2 može biti u funkciji hvatača šupljina ili $\bullet\text{OH}$ -radikala, a pored toga može reagovati sa TiO_2 dajući perokso-jedinjenja koja mogu smanjiti brzinu fotokatalitičkog procesa (Poulios i dr., 1998).



Slika 57. Kinetika fotorazgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) primenom TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i UV zračenja u prisustvu/odsustvu različitih elektron-akceptora

Tabela 13. Vrednosti k' dobijene u slučaju fotokatalitičke razgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu i odsustvu različitih elektron-akceptora

Elektron akceptori	$10^3 k' (\text{min}^{-1})^{\S}$	r^{\dagger}
–	2,99	0,976
O_2	7,84	0,997
KBrO_3 (3 mmol dm^{-3}) i O_2	6,30	0,975
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol dm^{-3}) i O_2	10,1	0,973
H_2O_2 (3 mmol dm^{-3}) i O_2	16,2	0,998

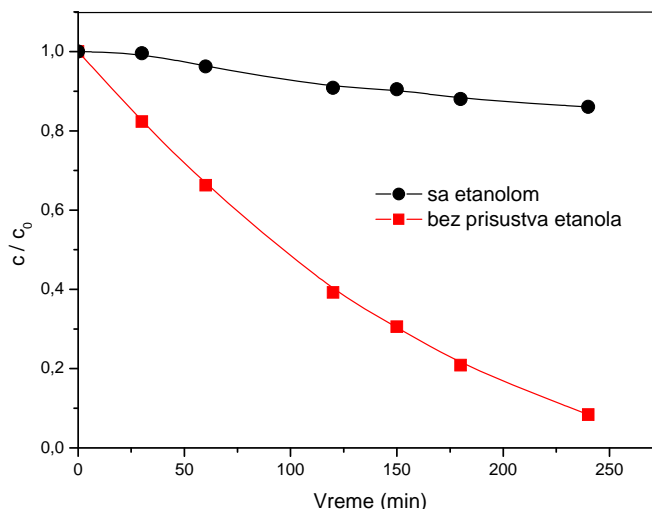
\S k' izračunata za prvih 120 minuta ozračivanja;

\dagger koeficijent linearne regresije.

Isto tako je ispitan i uticaj svih navedenih elektron-akceptora na eventualnu razgradnju klopivalida u mraku u prisustvu TiO_2 Degussa P25. Analizom uzoraka utvrđeno je da se klopivalid ne razlaže ni u jednom od ovih slučajeva. Isto tako je ispitano da li dolazi do fotorazgradnje u odsustvu katalizatora ozračivanjem rastvora herbicida koji sadrži navedene elektron-akceptore. Pokazalo se da je brzina razgradnje klopivalida slična brzini direktne fotolize primenom UV zračenja, tj. da se njihov uticaj ispoljava tek u prisustvu TiO_2 Degussa P25.

Uticaj hvatača $\cdot\text{OH}$ -radikala. Da bi se ispitalo da li se heterogena fotokataliza odvija preko $\cdot\text{OH}$ -radikala, u reakcionu smešu koja sadrži klopivalid i TiO_2 Degussa P25 dodato je 400 μl etanola. Naime, poznato je da su alkoholi, kao npr. etanol i metanol

hvatači $\bullet\text{OH}$ -radikala (Ilisz i Dombi, 1999; Daneshvar i dr., 2004). Dobijeni rezultati pokazuju da je reakcija šest puta sporija ($k = 0,64 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$) u odnosu na istu reakciju u odsustvu etanola (slika 58) ($k = 6,86 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$), što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje klopivalida odvija uglavnom preko $\bullet\text{OH}$ -radikala (Daneshvar i dr., 2004).



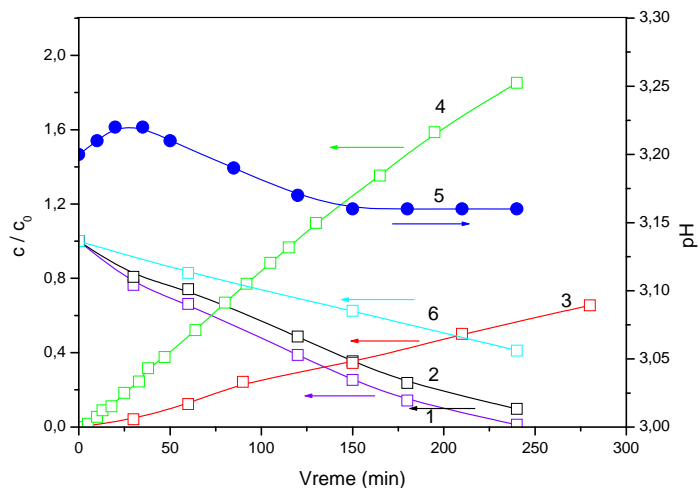
Slika 58. Uticaj etanola na kinetiku fotorazgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) primenom TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i UV zračenja

Kinetika i mehanizam fotokatalitičke razgradnje. Kao što je poznato, fotokatalitička razgradnja pesticida je praćena nastankom intermedijera koji potencijalno mogu biti štetni za čovekovu okolinu. U cilju utvrđivanja prisustva i identifikacije eventualno nastalih intermedijera, ispitan je niz kinetičkih parametara koji mogu doprineti predlogu mehanizma fotokatalitičke razgradnje klopivalida. Kinetika reakcije izdvajanja hlorida je praćena potenciometrijski, s obzirom da klopivalid sadrži kovalentno vezan hlor koji prelazi u hlorid tokom fotokatalitičke razgradnje (slika 59, kriva 4). Nađeno je da je reakcija izdvajanja hlorida nultog reda, pri čemu brzina razgradnje iznosi $8,45 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$. Kako je vrednost brzine reakcije izdvajanja hlorida vrlo bliska dvostrukoj vrednosti brzine razgradnje piridinskog jezgra (primenom kinetike nultog reda radi poređenja) koja iznosi $4,31 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ (slika 59, kriva 2), može se zaključiti da se razgradnja piridinskog jezgra odvija uporedo sa izdvajanjem hlorida, tj. da ne nastaju stabilni hlorovani intermedijeri aciklične strukture.

Kao što je poznato (Abramović i dr., 2004a), organski azot tokom fotorazgradnje prelazi uglavnom u NH_4^+ i/ili $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$, a ponekad i u azot. Odnos koncentracija NH_4^+ i NO_3^- zavisi od hemijske strukture supstrata, kao i od reakcionih uslova (Alberici i dr., 2001). Pri potenciometrijskom praćenju kinetike izdvajanja NH_4^+ i NO_3^- , primenom odgovarajućih indikatorskih elektroda, zapaženo je da u periodu od 4 sata dolazi do izdvajanja samo NH_4^+ (slika 59, kriva 3). Reakcija je i u ovom slučaju nultog reda sa brzinom $2,06 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$, što je nešto manje u odnosu na brzinu razgradnje piridinskog jezgra i ukazuje na nastajanje intermedijera koji sadrže azot u acikličnoj strukturi. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa već objavljenim rezultatima koji se odnose na mehanizam razgradnje 2-amino-5-hlorpiridina (Abramović i dr., 2003) i 3-amino-2-hlorpiridina (Abramović i dr., 2004a).

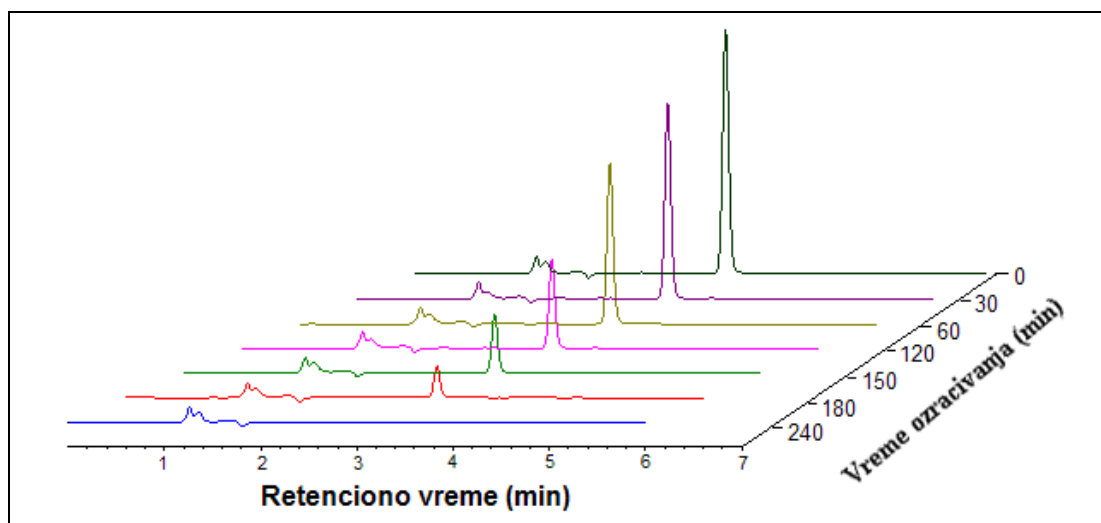
Praćenje kinetike fotokatalitičke razgradnje jedinjenja preko promene pH se uglavnom može primeniti u slučaju jednostavnih molekula kao što su hloroform, tetrahlorometan ili dihlormetan, gde praktično ne dolazi do nastajanja intermedijera, pa je nastajanje hidronijum jona direktno proporcionalno kinetici razgradnje polaznog jedinjenja (Theurich i dr., 1996). To uglavnom nije slučaj sa složenijim molekulima, gde se praćenje promene pH ne može primeniti za kinetičku analizu. Ipak, praćenjem pH tokom fotokatalitičkih procesa može se steći uvid u ukupne promene u ispitivanom sistemu. Tako, gubitak karboksilne grupe u početnoj fazi fotorazgradnje dovodi do nastanka manje kiselih intermedijera, što uslovljava manji porast pH (slika 59, kriva 5). Međutim, nakon 30 minuta ozračivanja pH opada u manjoj meri, što ukazuje na istovremeno nastajanje Cl^- i NH_4^+ , pri čemu je reakcija nastajanja hlorida nešto brža od reakcije nastajanja NH_4^+ .

Pored toga, na osnovu LC–DAD merenja je nađeno da je reakcija fotokatalitičke razgradnje klopivalida nultog reda ($k = 4,61 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$; $r = 0,997$) (slika 59, kriva 1), kao i da do njegove potpune razgradnje dolazi nakon 4 sata ozračivanja. Na istoj slici je prikazana i kinetička kriva dobijena spektrofotometrijskim praćenjem fotokatalitičke razgradnje klopivalida (kriva 2). Kao što se može videti, postoji određena razlika u kinetičkim krivama, tj. brzina razgradnje klopivalida dobijena spektrofotometrijski je manja ($k = 4,11 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$; $r = 0,998$), što ukazuje na prisustvo intermedijera koji apsorbuju na istoj talasnoj dužini (225 nm) kao i polazno jedinjenje. Mala razlika između kinetičkih krivih ukazuje na niske koncentracije prisutnih intermedijera.



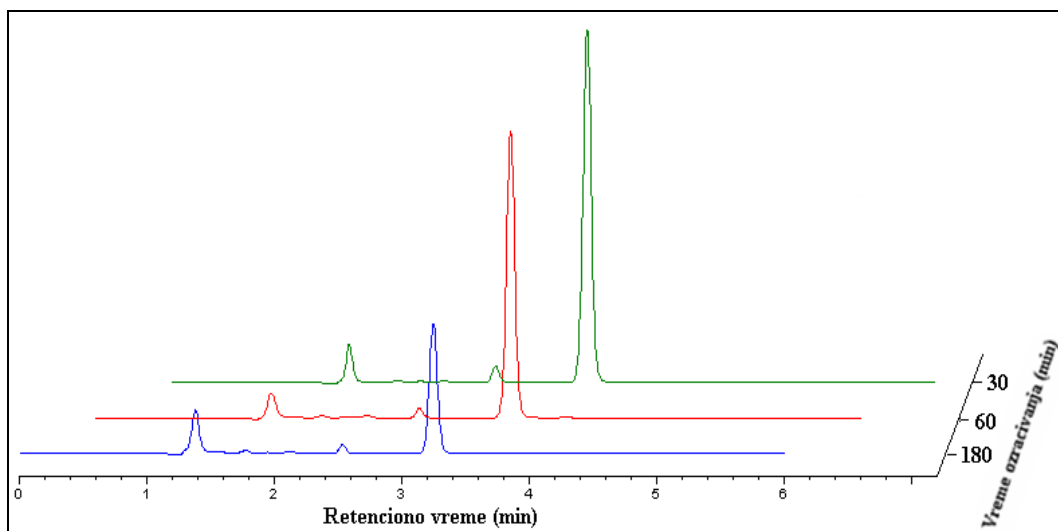
Slika 59. Fotokatalitička razgradnja klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}): (1) nestajanje klopivalida (LC-DAD, $\lambda = 225 \text{ nm}$); (2) nestajanje piridinskog jezgra (spektrofotometrija, $\lambda = 225 \text{ nm}$); (3) nastajanje NH_4^+ ; (4) nastajanje Cl^- ; (5) pH i (6) TOC

Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje klopivalida u prisustvu TiO_2 Degussa P25 na 225 nm prikazani su na slici 60. Kao što se može videti, pik sa retencionim vremenom od $3,2 \text{ min}$, koji odgovara klopivalidu potpuno izostaje nakon 240 minuta ozračivanja, što ukazuje da u tom periodu dolazi do potpune razgradnje polaznog jedinjenja.

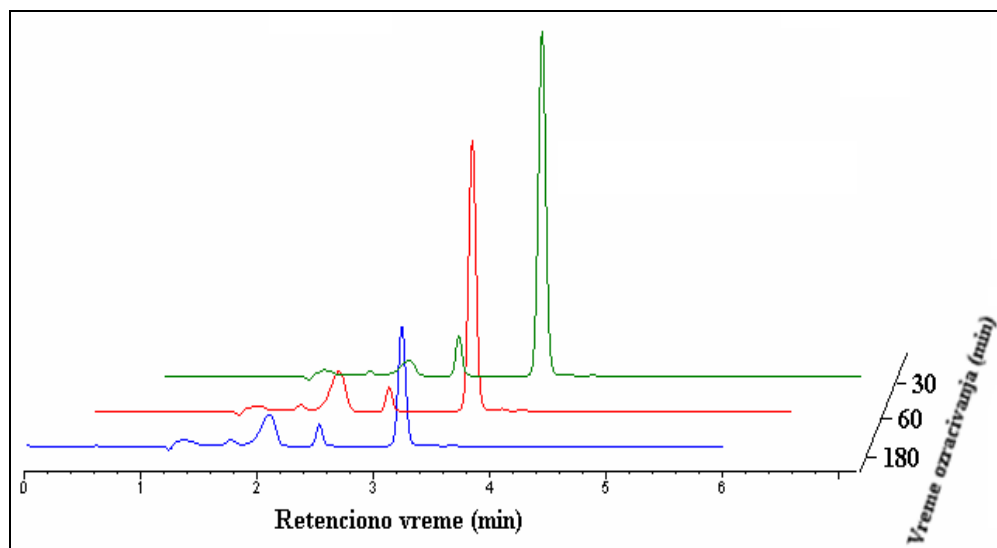


Slika 60. Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i primenom UV zračenja. Mobilna faza: ACN : voda $30 : 70 \text{ (v/v)}$; protok $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 225 \text{ nm}$

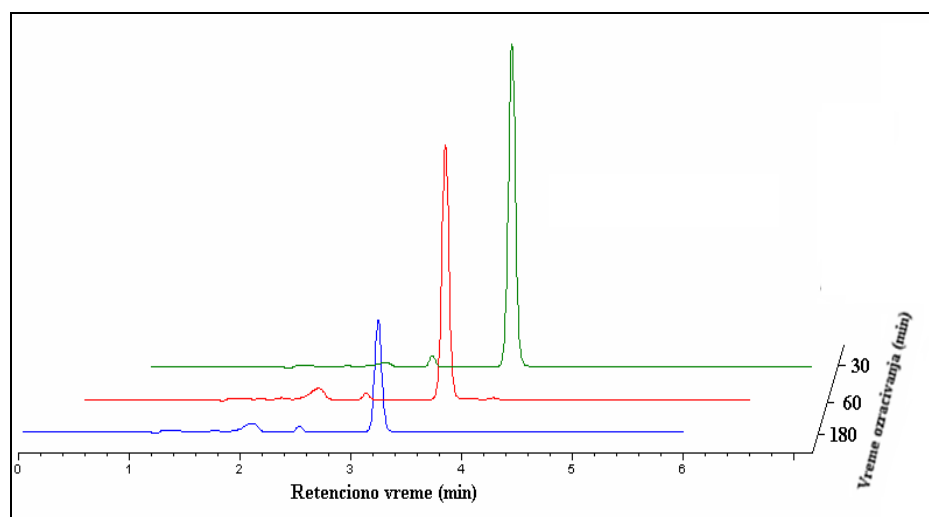
Međutim, na ovim hromatogramima se ne uočavaju neki izrazitiji pikovi koji bi ukazali na prisustvo intermedijera. Zbog toga su snimljeni hromatogrami i na 210, 260, 270 i 280 nm. Da bi pikovi eventualno nastalih intermedijera bili uočljiviji, snimani su i hromatogrami za alikvote reakcione smeše bez naknadnog razblaživanja (slike 61–63). Na osnovu snimljenog hromatograma na 210 nm (slika 61) zapaža se da nakon 30 minuta ozračivanja dolazi do pojave još jednog pika sa retencionim vremenom od 2,5 min, koji zatim opada. Kod hromatograma snimljenih na 260 i 270 nm (slike 62 i 63), nakon 30 minuta ozračivanja javljaju se dva pika, jedan sa retencionim vremenom od 2,5 min, koji zatim postepeno opada, a drugi sa retencionim vremenom od 2,0 min, koji raste do 60 minuta ozračivanja, a zatim opada. Oba pika koja potiču od intermedijera, zbog malog intenziteta nisu mogla da posluže za identifikaciju. Primenjeno je i duže vreme za LC–DAD analizu, da bi se isključila mogućnost nastajanja intermedijera sa dužim retencionim vremenom.



Slika 61. Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje klopiralida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i primenom UV zračenja. Mobilna faza: ACN : voda 30 : 70 (v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 210 \text{ nm}$



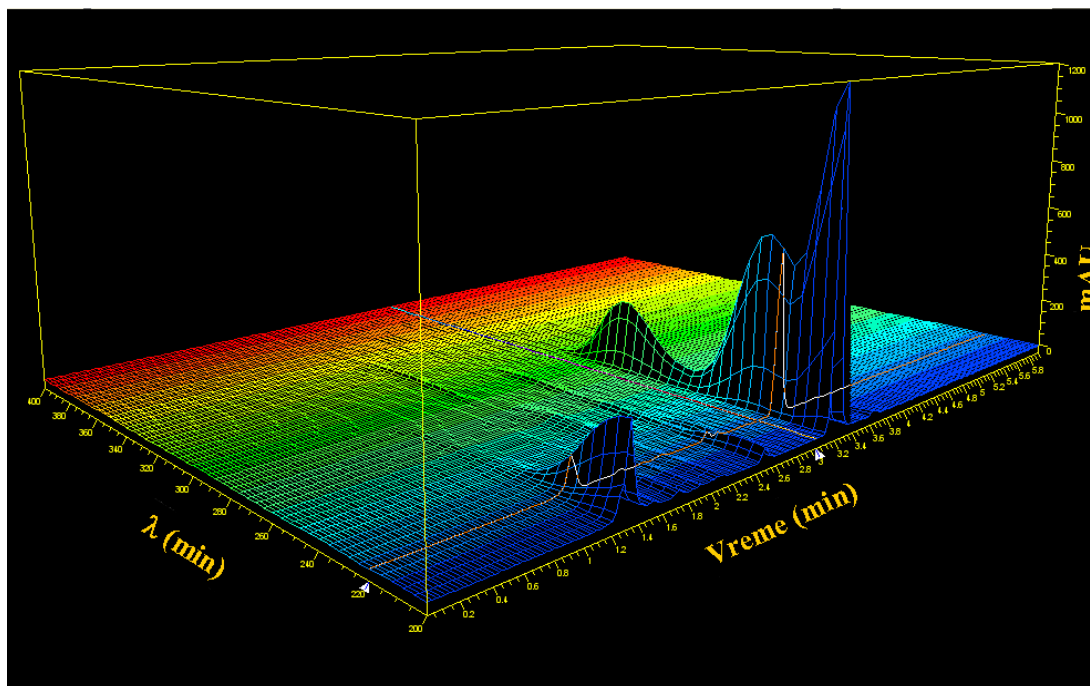
Slika 62. Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje klopotalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i primenom UV zračenja. Mobilna faza: ACN : voda 30 : 70 (v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 260 \text{ nm}$



Slika 63. Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje klopotalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i primenom UV zračenja. Mobilna faza: ACN : voda 30 : 70 (v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{\text{det}} = 270 \text{ nm}$

S obzirom da je koncentracija intermedijera tokom razgradnje niska, 3D hromatogrami su snimljeni za alikvote reakcione smeše bez prethodnog razblaženja. Na slici 64 prikazan je 3D hromatogram dobijen nakon 180 minuta ozračivanja na kojem je vidljivo prisustvo intermedijera sa retencionim vremenom od 2,5 min. Slični hromatogrami su takođe dobijeni za kraća vremena ozračivanja. Na osnovu spektra intermedijera sa

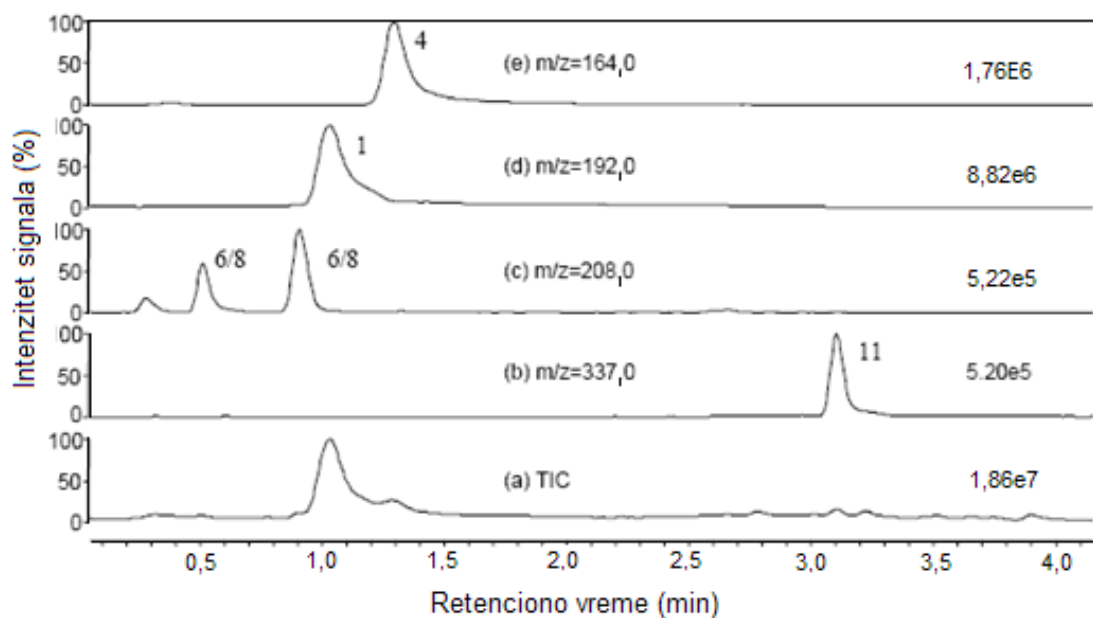
sigurnošću se može pretpostaviti da je reč o piridinskom derivatu. Nastanak malog broja intermedijera u niskim koncentracijama je dobar pokazatelj efikasnosti heterogene fotokatalize u slučaju razgradnje klopiralida.



Slika 64. 3D hromatogram dobijen nakon 180 minuta razgradnje klopiralida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) primenom UV zračenja

Za identifikaciju intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje klopiralida odabrana je LC–MS/MS (ESI+), s obzirom na to da GC–MS spektar klopiralida ne daje M^+ -jon. Zbog toga je bilo potrebno izvršiti derivatizaciju jedinjenja da bi nastao metil-estar (Budde, 2004). Na slici 65 prikazani su LC–MS hromatogrami nakon 360 minuta fotokatalitičke razgradnje klopiralida. LC–MS i LC–MS/MS (ESI+) analize ozračenog rastvora klopiralida ukazuju na nastanak nekoliko intermedijera, čije su kinetičke krive prikazane na slici 66. Na osnovu identifikovanih intermedijera, kao i kinetičkih rezultata, predložen je moguć put mehanizma fotokatalitičke razgradnje klopiralida (slika 67). U prvoj fazi klopiralid **1** nakon prelaska jednog elektrona daje radikalski anjon **2**, koji nakon gubitka karboksilne grupe daje radikal **3**. Napadom $\bullet\text{OH}$ -radikala na radikal **3** nastaje identifikovan intermedijer 3,6-dihlorpiridin-2-ol **4**. Slično tome, jedinjenje **1**, nakon vezivanja $\bullet\text{OH}$ -radikala u para položaj **5** i gubitka protona dovodi do nastanka intermedijera 3,6-dihlor-4-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina **6**. Na isti

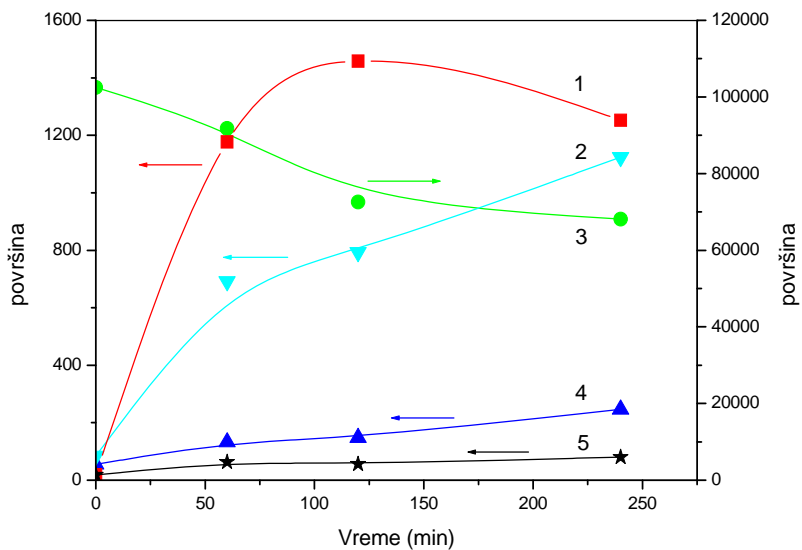
način, $\bullet\text{OH}$ -radikal se vezuje i u meta položaj **7** i nakon gubitka protona nastaje intermedijer identifikovan kao 3,6-dihlor-5-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina **8**. Nadalje, istovremeno otvaranje piridinskog jezgra i izdvajanje hlorida može biti objašnjenje zbog čega ne dolazi do nastajanja intermedijera čiji je atom hlora supstituisan npr. hidroksilnom grupom, a što bi se moglo očekivati imajući u vidu rezultate drugih autora (Muneer i Bahnemann, 2002; Abramović i dr., 2003; Konstantinou i Albanis, 2003; Abramović i dr., 2004a; Aramendía i dr., 2005; Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Abu Tariq i dr., 2007; Stapleton i dr., 2007). Nastali intermedijeri se konačno razlažu do CO_2 , H_2O , HCl i NH_4^+ . Nastajanje CO_2 i H_2O je pretpostavljeno na osnovu TOC merenja (slika 59, kriva 6), dok do kompletne mineralizacije dolazi nakon 12 h ozračivanja. Izdvajanje hlorida i NH_4^+ je praćeno potencimetrijski pomoću odgovarajućih elektroda.



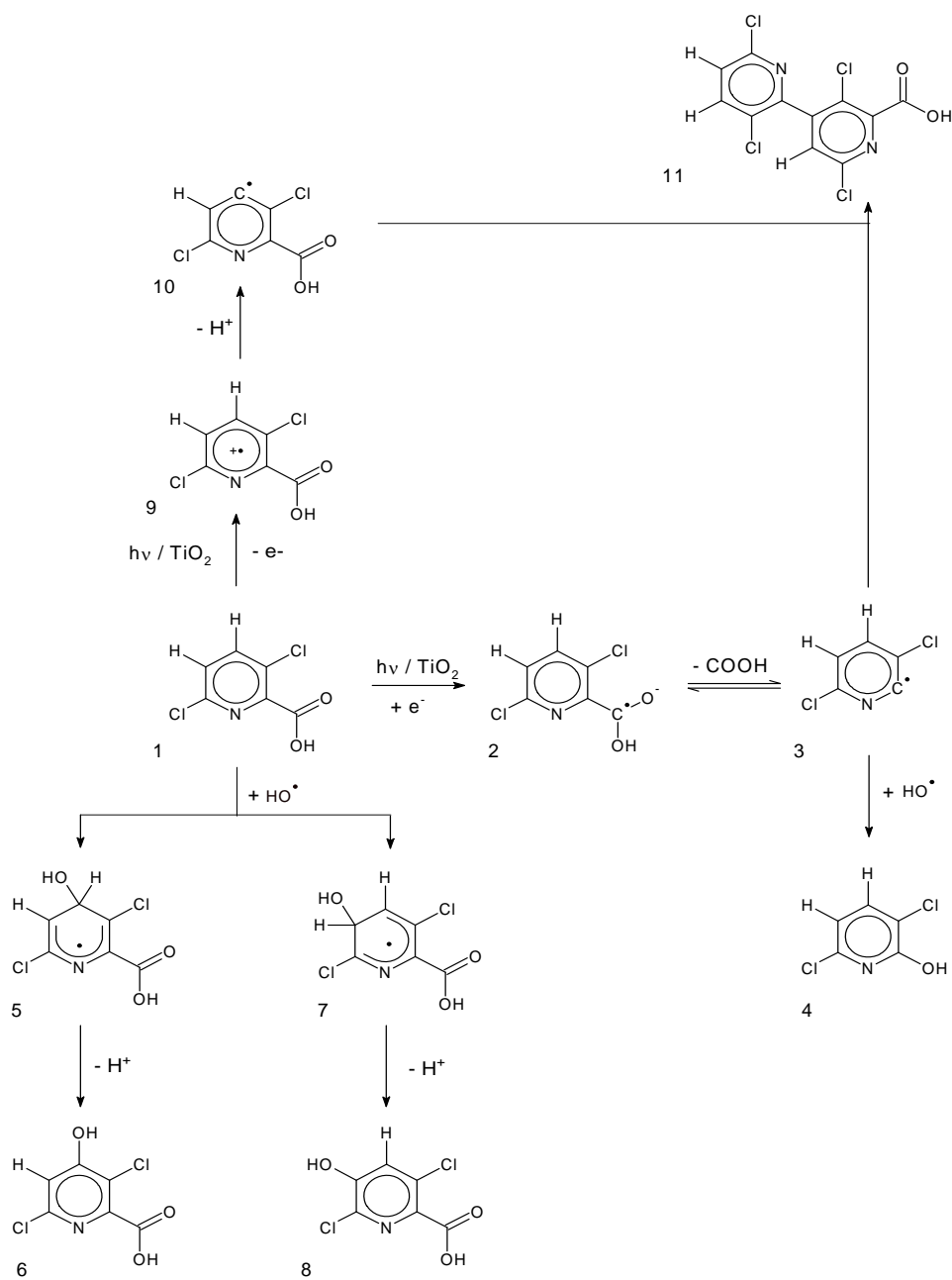
Slika 65. LC–MS ukupan jonski hromatogram (a) i hromatogrami odabranih jona (b–e) klopivalida i njegovih intermedijera, dobijeni nakon 360 minuta fotokatalitičke razgradnje klopivalida (41 mmol dm^{-3}) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}). Brojevi (1), (4), (6), (8) i (11) odgovaraju jedinjenjima sa slike 67

S obzirom na visoke koncentracije klopivalida pri kojima je vršeno LC–MS/MS (ESI+) određivanje, kao jedan od produkata fotorazgradnje identifikovan je i dimer **11**. Naime, klopivalid **1** gubi elektron pri čemu nastaje radikal katjon **9**. Radikal katjon **9**, gubeći H^+ daje radikal **10**, koji reaguje sa radikalom **3** dajući identifikovan produkt

3,3',6,6'-tetrahlor-2,4'-bipiridin-2'-karboksilna kiselina **11**. Do sličnih rezultata su došli i drugi autori koji su proučavali fotorazgradnju 4-bromanilina (Abu Tariq i dr., 2007) i piridina (Maillard-Dupuy i dr., 1994).



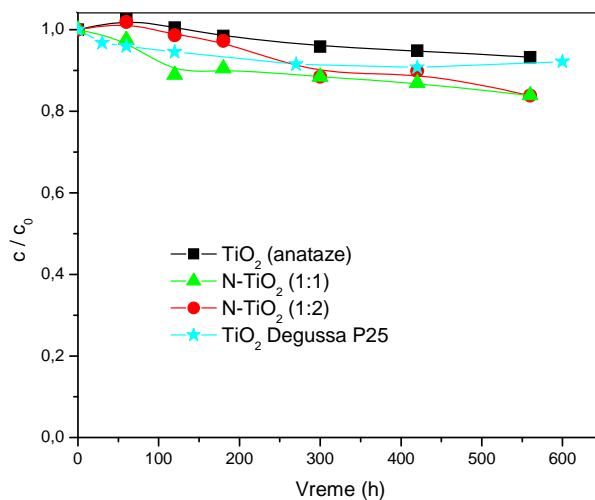
Slika 66. Kinetika fotokatalitičke razgradnje klopiralida ($3,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (2 mg cm^{-3}) i nastajanja/nestajanja njegovih intermedijera LC-MS/MS (ESI+): (1) 3,6-dihlorpiridin-2-ol; (2, 4) 3,6-dihlorhidroksipiridin-2-karboksilna kiselina; (3) klopiralid; (5) 3,3',6,6'-tetrahlor-2,4'-bipiridin-2'-karboksilna kiselina



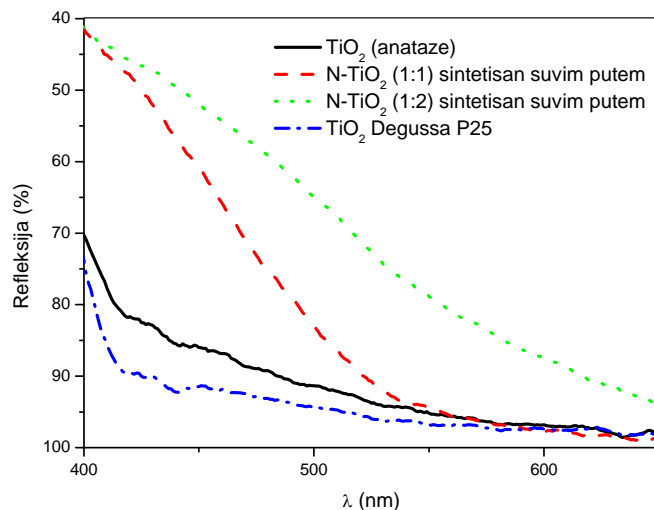
Slika 67. Mogući mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopuralida

5.2.3. Fotokatalitička aktivnost N-TiO₂

Pored ispitivanja mogućnosti fotokatalitičke razgradnje klopivalida primenom TiO₂ Degussa P25, koji se najčešće koristi kao fotokatalizator, u ovoj doktorskoj disertaciji je proučena i fotokatalitička aktivnost TiO₂ (anataze) i N-TiO₂ (sintetisani suvim putem) u slučaju razgradnje klopivalida primenom vidljivog zračenja (slika 68). Kao što se može videti, N-TiO₂ (1:1) pokazuje malo povećanje aktivnosti u odnosu na TiO₂ (anataze) i TiO₂ Degussa P25. U slučaju N-TiO₂ (1:2) efikasnost fotokatalitičkog procesa je veća u odnosu na primenu TiO₂ (anataze), dok je u poređenju sa TiO₂ Degussa P25 ta efikasnost izražena samo tokom dužeg perioda ozračivanja. Ovo je očekivano jer je kod dopovanih katalizatora refleksioni spektar pomeren ka vidljivoj oblasti (slika 69), što uslovljava njegovu veću fotokatalitičku aktivnost primenom vidljivog zračenja. Nadalje, poredeći ove rezultate sa rezultatima razgradnje MCPP i MCPA pri datim eksperimentalnim uslovima, primećeno je da se herbicid klopivalid razlaže u veoma maloj meri, ukazujući na to da fotokatalitička aktivnost zavisi i od tipa primenjenog supstrata.



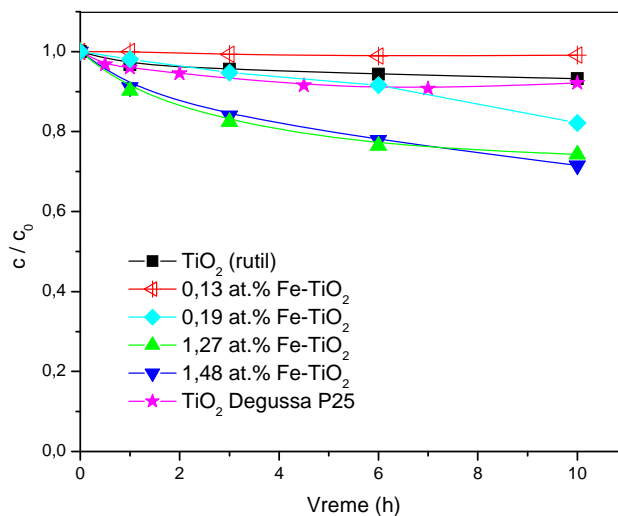
Slika 68. Kinetika razgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njegovih intermedijera sa piridinskim jezgrom u prisustvu različitih katalizatora (2 mg cm^{-3}) primenom vidljivog zračenja



Slika 69. Refleksioni spektri različitih vrsta katalizatora

5.2.4. Fotokatalitička aktivnost Fe-TiO₂

Imajući u vidu da klopivalid u svojoj strukturi sadrži piridinsko jezgro, za razliku od MCPP i MCPA koji sadrže aromatično jezgro, ispitan je uticaj strukture molekula na brzinu razgradnje pomenutih supstrata (slika 70). Nađeno je da je brzina razgradnje klopivalida najmanja u slučaju primene TiO₂ (rutil) i 0,13 at.% Fe-TiO₂, tačnije do njegove razgradnje dolazi u veoma maloj meri nakon 9 h ozračivanja primenom vidljivog zračenja.

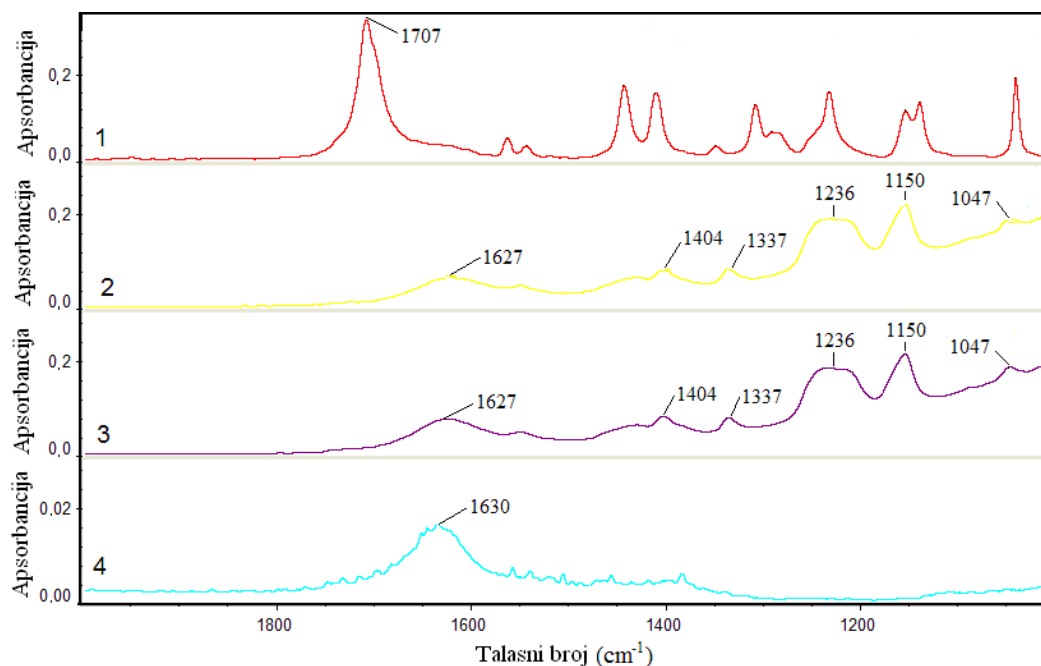


Slika 70. Praćenje razgradnje klopivalida ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) i njegovih intermedijera sa piridinskim jezgrom u prisustvu različitih katalizatora (2 mg cm^{-3}) primenom vidljive svetlosti

Nadalje je zapaženo da povećanje količine Fe^{3+} -jona u dopovanom materijalu pozitivno utiče na brzinu razgradnje klopivalida, pri čemu je ustanovljeno da je najefikasniji katalizator 1,27 at.% Fe-TiO₂, za razliku od MCPP i MCPA. Prethodno prikazani rezultati ukazuju da fotokatalitička aktivnost zavisi od tipa primenjenog supstrata, jer razlika u molekulskoj strukturi može da utiče na stepen adsorpcije na površini katalizatora, a to svakako ima uticaja na brzinu heterogene katalize.

Pri ispitivanju efikasnosti TiO₂ Degussa P25, primenom zračenja u vidljivoj oblasti nađeno je da je brzina razgradnje klopivalida slična kao u prisustvu TiO₂ (rutil).

Efekat povećanja koncentracije herbicida u odnosu na njegovu početnu koncentraciju nije konstatovan u slučaju klopivalida, koji pripada grupi karboksi-piridinskih jedinjenja. Ova jedinjenja formiranjem cviter-jona kompenzuju pomenuti nedostatak do kog dolazi tokom ozračivanja rastvora (Šojić i dr., 2009). Na slici 71 su prikazani FTIR spektri klopivalida (kriva 1), zatim razlika između spektara klopivalida adsorbovanog na TiO₂ Degussa P25 i TiO₂ Degussa P25 (kriva 2), spektar klopivalida adsorbovanog na TiO₂ Degussa P25 (kriva 3), kao i spektar samog TiO₂ Degussa P25 (kriva 4).



Slika 71. FTIR spektri: (1) klopivalid; (2) razlika između spektara klopivalida adsorbovanog na TiO₂ Degussa P25 i samog TiO₂ Degussa P25; (3) klopivalid adsorbovan na TiO₂ Degussa P25; (4) TiO₂ Degussa P25

Kao što se može videti sa krive 1, traka na 1707 cm^{-1} koja pripada $\nu(\text{C}=\text{O})$ nestaje nakon adsorpcije herbicida na katalizatoru (krive 2 i 3), pri čemu nastaju nove trake na

1627, 1404 i 1337 cm^{-1} . Ove tri trake se pripisuju nastaloj 3,6-dihlorpikolinskoj speciji. Pored toga, na 1047 i 1150 cm^{-1} , pojavljuju se takođe nove trake koje odgovaraju C-H valentnim i deformacionim vibracijama iz piridinskog jezgra, kao i traka na 1236 cm^{-1} koja odgovara C-N vibracijama u piridinskom jezgru (Pavlović i dr., 2005). Proširenje trake koja potiče od C-N vibracija ukazuje na mogućnost ostvarivanja veze između klopiralida i površine katalizatora preko azotovog atoma iz piridinskog jezgra. Nadalje, spektar TiO_2 Degussa P25 (kriva 4) karakteriše prisustvo pika na oko 1630 cm^{-1} , čiji je intenzitet znatno manji u odnosu na ostale spektre. Taj pik pripada adsorbovanim molekulima vode na površini katalizatora (Navío i dr., 1996; Einaga i dr., 2002).

6. ZAKLJUČAK

Ispitujući aktivnost TiO₂ Degussa P25 kao fotokatalizatora u prisustvu vidljivog zračenja zaključeno je da se mehanizam razgradnje MCPP odvija preko nastajanja prelaznog kompleksa. Naime, na osnovu snimljenih refleksionih spektara je zapaženo da u slučaju tretiranja TiO₂ Degussa P25 pomoću MCPP dolazi do pomeranja oblasti apsorpcije ka vidljivom delu spektra (400–500 nm) u poređenju sa spektrom TiO₂ Degussa P25, što ukazuje na formiranje pomenutog prelaznog kompleksa, a ujedno i na mogućnost fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ Degussa P25 u vidljivom delu spektra. Dobijeni rezultati su potvrđeni FTIR merenjima pri čemu je zaključeno da kompleks nastaje vezivanjem preko karboksilne grupe iz MCPP za površinu katalizatora. Pored toga je nađeno da je brzina razgradnje MCPP (0,86 μmol dm⁻³ min⁻¹) i MCPA (0,74 μmol dm⁻³ min⁻¹) primenom vidljive svetlosti oko 4 puta veća u odnosu na direktnu fotolizu. Poredeći dobijene rezultate sa rezultatima do kojih se došlo pri proučavanju efikasnosti vidljivog zračenja kada je u pitanju proces fotokatalitičke razgradnje klopivalida, može se zaključiti da je efikasnost razgradnje klopivalida znatno manja. Naime, brzina fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom vidljive svetlosti iznosi 0,29 μmol dm⁻³ min⁻¹, što je oko 2 puta brže u odnosu na klopivalid. U slučaju MCPA, pri istim eksperimentalnim uslovima brzina razgradnje je 0,59 μmol dm⁻³ min⁻¹, što je u poređenju sa brzinom razgradnje klopivalida preko 4 puta brže. Ovo potvrđuje pretpostavku da efikasnost fotokatalizatora uz upotrebu vidljivog zračenja u velikoj meri zavisi od tipa supstrata.

Proučavajući razgradnju MCPP i MCPA u uslovima solarne razgradnje primenom TiO₂ Degussa P25, zaključeno je da se pomenuti herbicidi razlažu, ali nasuprot očekivanjima znatno sporije nego u prisustvu vidljive svetlosti. Ova pojava je posledica različitog intenziteta zračenja i eksperimentalnih uslova pri kojima se proces odvija. Nadalje je ustanovljeno da optimalna masena koncentracija TiO₂ Degussa P25 iznosi oko 8 mg cm⁻³, što je znatno viša vrednost u poređenju sa rezultatima kada je kao izvor zračenja korišćeno UV zračenje. Razlog ovome je najverovatnije različit mehanizam fotorazgradnje primenom vidljivog i UV zračenja, što je i potvrđeno proučavanjem kinetike razgradnje u prisustvu 2-metil-2-propanola, poznatog hvatača •OH-radikala. Naime, nađeno je da

njegovo prisustvo praktično ne utiče na brzinu fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom zračenja u vidljivoj oblasti, tj. da se mehanizam razgradnje pomenutog jedinjenja ne odvija posredstvom $\cdot\text{OH}$ -radikala, za razliku od slučaja primene UV zračenja.

S obzirom na to da efikasnost katalizatora TiO_2 Degussa P25 uz primenu zračenja u vidljivoj oblasti nije pokazala značajniji efekat kada je u pitanju razgradnja pomenutih herbicida, ispitana je efikasnost N- TiO_2 koji su sintetisani mokrim ili suvim putem pri razgradnji MCPP i MCPA (herbicida sličnih po svojim strukturnim i fizičkim osobinama) i to primenom vidljivog zračenja ($\lambda \geq 400$ nm). Na osnovu FTIR merenja je zaključeno da slično kao u slučaju TiO_2 Degussa P25 dolazi do nastanka prelaznog kompleksa između MCPP i N- TiO_2 preko karboksilne grupe. Poredeći N- TiO_2 koji je sintetisan mokrim putem i N- TiO_2 katalizatore sintetisane suvim putem, zapaženo je da je u drugom slučaju efikasnost katalizatora veća oko 2 puta. Veća efikasnost N- TiO_2 sintetisanih suvim putem je pripisana većoj dodirnoj površini, tj. manjoj veličini čestica ovog katalizatora u odnosu na N- TiO_2 koji je sintetisan mokrim putem. U slučaju MCPP je ustanovljeno da N- TiO_2 (sintetisani suvim putem) pokazuju manje povećanje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na TiO_2 (anataze), dok u slučaju MCPA sva tri katalizatora pokazuju sličnu efikasnost, ukazujući na poznatu činjenicu da fotokatalitička aktivnost zavisi i od tipa primenjenog supstrata. Takođe, aktivnost na oba načina sintetisanih N- TiO_2 je upoređena sa do sada najčešće primenjivanim TiO_2 Degussa P25. Zapažena je manja efikasnost TiO_2 Degussa P25 (oko 1,5 puta) u poređenju sa N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) i oko 3 puta u poređenju sa N- TiO_2 (sintetisani suvim putem), što je verovatno posledica stvaranja kiseoničnih vakancija tokom procesa dopovanja, kao i pomeranja oblasti apsorpcije ka većim talasnim dužinama (sa 410 nm na 530 nm) u slučaju N- TiO_2 . Takođe, brzina razgradnje MCPP i MCPA primenom N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) je oko 5 puta veća u odnosu na direktnu fotolizu, dok je u slučaju N- TiO_2 (sintetisani suvim putem) ta brzina čak 10 puta veća. Takođe je nađeno da je brzina razgradnje MCPP uz upotrebu vidljive svetlosti i N- TiO_2 (sintetisani mokrim i suvim putem) nešto viša u odnosu na MCPA, iako je njihova struktura slična. Kada je kao izvor ozračivanja korišćeno UV zračenje, nađeno je da je brzina razgradnje MCPP i MCPA u prvih 210 minuta ozračivanja u prisustvu TiO_2 Degussa P25 oko 1,75 puta veća nego u prisustvu N- TiO_2 , što je posledica prisustva azota, kao i razlike u veličini čestica katalizatora. Pored toga je nađena optimalna masena koncentracija N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) od 4 mg cm^{-3} u slučaju razgradnje MCPP primenom vidljive svetlosti.

Ispitujući uticaj TiO_2 (rutil) i Fe-TiO_2 dopovanog različitim količinama Fe^{3+} -jona (0,13–1,48 at.%) na brzinu razgradnje MCPP i MCPA, nađeno je da je brzina veća kada se kao katalizator koristi TiO_2 (rutil) u poređenju sa Fe-TiO_2 . Takođe, sa povećanjem količine Fe^{3+} -jona fotokatalitička aktivnost katalizatora opada, te je zaključeno da nepovoljno utiče na proces fotorazgradnje. Kada je kao fotokatalizator korišćen TiO_2 (anataze) dopovan različitim količinama Fe^{3+} -jona (od 0,71 do 1,80 at.%), razgradnja MCPP je u svim slučajevima znatno sporija u odnosu na TiO_2 (anataze).

Pored toga je nađeno da se MCPP i MCPA ne razlažu spontano primenom sunčevog zračenja, tokom 274 dana (MCPP), tj. 160 dana (MCPA) koliko je proces praćen. U uslovima solarne fotorazgradnje u prisustvu N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) i TiO_2 Degussa P25, brzina razgradnje herbicida je veća. Takođe se može zapaziti da se fotorazgradnja odvija znatno većom brzinom u prvih dvadeset dana u odnosu na drugi deo kinetičke krive u slučaju oba pesticida. Međutim, brzina solarne razgradnje je preko 100 puta manja nego primenom veštačkog zračenja, što je posledica različitih intenziteta pomenutih izvora ozračivanja, kao i toga da se kinetika solarne razgradnje prati u zatvorenom sistemu, tokom čitavog dana i noći, bez protoka kiseonika i stalnog mešanja rastvora tokom ozračivanja, što sigurno utiče na brzinu razgradnje.

Poredeći fotokatalitičku efikasnost rutil i anataze-oblika TiO_2 u slučaju herbicida MCPP i MCPA je nađeno da je anataze oblik efikasniji, dok se N- TiO_2 pokazao kao efikasniji katalizator u poređenju sa Fe-TiO_2 (rutil/anataze).

Rezultati jasno ukazuju da se u slučaju klopivalida, TiO_2 Degussa P25 uz upotrebu UV zračenja pokazao kao veoma efikasan katalizator za njegovu razgradnju. Poredeći brzinu njegove fotokatalitičke razgradnje sa direktnom fotolizom, vidi se da je u prvom slučaju reakcija brža oko 5 puta. Takođe, brzina razgradnje klopivalida uz upotrebu UV zračenja je veća u odnosu na slučaj kada je kao izvor zračenja korišćena vidljiva svetlost. S obzirom na to da je prema literaturnim podacima mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida nepoznat, detaljno je ispitan uticaj različitih faktora (pH, početna koncentracija supstrata, masena koncentracija katalizatora, temperatura, elektron-akceptora, etanola) na brzinu razgradnje pomenutog pesticida. Nadalje je na osnovu spektrofotometrijskih, LC-DAD i LC-MS/MS (ESI+) merenja ustanovljeno prisustvo nekoliko intermedijera: 3,6-dihlor-piridin-2-ol, 3,6-dihlor-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina i 3,3',6,6'-tetrahlor-2,4'-bipiridin-2'-karboksilna kiselina. Nastali intermedijeri se konačno razlažu do CO_2 , H_2O , HCl i NH_4^+ . Na osnovu TOC merenja je zaključeno da do kompletne mineralizacije

dolazi nakon 12 h ozračivanja. Na osnovu identifikovanih intermedijera, kao i kinetičkih rezultata, predložen je moguć put mehanizma fotokatalitičke razgradnje klopiralida.

Da bi se ispitao uticaj strukture molekula na brzinu razgradnje, ispitana je efikasnost N-TiO₂ (sintetisani suvim putem) na primeru klopiralida primenom zračenja u vidljivoj oblasti spektra. U ovom slučaju je zapaženo da do razgradnje klopiralida dolazi u veoma maloj meri, kao i u slučaju primene TiO₂ Degussa P25, što ukazuje na to da fotokatalitička aktivnost u velikoj meri zavisi od tipa primenjenog supstrata. Pored toga se može videti da N-TiO₂ katalizatori pokazuju malo povećanje aktivnosti u odnosu na TiO₂ (anataze), što je posledica pomeranja refleksionih spektara ka vidljivoj oblasti kod dopovanih katalizatora. Takođe je zaključeno da u slučaju fotokatalitičke razgradnje klopiralida, primenom Fe-TiO₂ kao fotokatalizatora, sa povećanjem količine Fe³⁺-jona do 1,27 at.% raste brzina njegove razgradnje, što je suprotan efekat u odnosu na slučaj razgradnje MCPP i MCPA.

Na osnovu svih prethodnih ispitivanja je ustanovljeno da male razlike u strukturi molekula imaju veliki uticaj na fotokatalitičku efikasnost procesa.

7. IZVOD

Kao što je poznato, *RS-2*-(4-hlor-*o*-toliloksi)propionska kiselina (MCPP), (4-hlor-2-metilfenoksi)sirćetna kiselina (MCPA) i 3,6-dihlorpiridin-2-karboksilna kiselina (klopuralid) su herbicidi sa veoma širokim spektrom dejstva, a pored toga su rastvorljivi u vodi, teško biorazgradljivi i prema literaturnim podacima su, nažalost, veoma često prisutni herbicidi u pijaćoj vodi. Proces heterogene fotokatalize uz primenu TiO_2 i UV zračenja se pokazao kao veoma pogodan način za njihovo uklanjanje iz vode. Međutim, zbog velikog energetskog procepa od 3,2 eV (anataze-oblik), odnosno, 3,0 eV (rutil-oblik), veoma mali udeo bliskih UV zraka iz sunčeve svetlosti (oko 3–4%) biva iskorišćen u toku fotokatalitičkog procesa, što ukazuje na to da je TiO_2 praktično neaktivan u prisustvu sunčeve svetlosti. Na osnovu literaturnih podataka je zapaženo da postoji mogućnost fotorazgradnje pojedinih supstrata u prisustvu TiO_2 primenom vidljive svetlosti. Na primeru MCPP je ispitana aktivnost TiO_2 Degussa P25 kao fotokatalizatora u prisustvu vidljive svetlosti. Na osnovu refleksionih spektara je utvrđeno da MCPP adsorbovan na TiO_2 Degussa P25 apsorbuje vidljivi deo spektra ($\lambda \geq 400$ nm). Nastali prelazni kompleks je potvrđen FTIR merenjima. Efikasnost TiO_2 Degussa P25 primenom vidljive svetlosti je upoređena sa sunčevim i UV zračenjem, kao i direktnom fotolizom u prisustvu pomenutih izvora zračenja. Brzina fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom vidljive svetlosti iznosi $0,86 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$, što je oko 4 puta brže u poređenju sa direktnom fotolizom. Nadalje je ustanovljena optimalna masena koncentracija katalizatora od oko 8 mg cm^{-3} , koja je znatno viša u poređenju sa primenom UV zračenja. Razlog je najverovatnije različit mehanizam fotorazgradnje koji se odvija primenom vidljivog i UV zračenja. Naime, prisustvo 2-metil-2-propanola (poznatog hvatača $\bullet\text{OH}$ -radikala) praktično ne utiče na brzinu fotokatalitičke razgradnje MCPP primenom vidljive svetlosti, što ukazuje da se mehanizam razgradnje MCPP primenom vidljive svetlosti ne odvija posredstvom $\bullet\text{OH}$ -radikala, za razliku od onog uz primenu UV zračenja.

S obzirom da se katalizator TiO_2 Degussa P25 uz primenu vidljive svetlosti nije pokazao kao naročito efikasan kada je u pitanju razgradnja sva tri herbicida i imajući u vidu da se u poslednje vreme iz razloga praktične primene sve više pribegava procesu

dopovanja TiO_2 različitim tipovima metala (alkalnih, zemnoalkalnih, prelaznih i dr.) i nemetala (halogenida, halkogenida i dr.), u okviru ove doktorske disertacije je ispitana aktivnost N- TiO_2 (sintetisanih mokrim i suvim putem) i TiO_2 (rutil) dopovanog sa različitim količinama Fe^{3+} -jona (0,13–1,48 at.%) pri razgradnji herbicida MCPP i MCPA primenom vidljive svetlosti. Pored toga je ispitana efikasnost TiO_2 (anataze) takođe dopovanog sa različitim količinama Fe^{3+} -jona (0,71–1,80 at.%) na primeru MCPP. Poredeći N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) i N- TiO_2 (sintetisani suvim putem), primećeno je da je u drugom slučaju efikasnost katalizatora veća oko 2 puta. Isto tako je zapažena u slučaju MCPP nešto veća fotokatalitička aktivnost N- TiO_2 (sintetisani suvim putem) u poređenju sa TiO_2 (anataze). Kada je u pitanju MCPA aktivnost sva tri katalizatora je veoma slična. Pored toga je zapažena veća efikasnost N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) u poređenju sa TiO_2 Degussa P25 (oko 1,5 puta) i oko 5 puta u odnosu na direktnu fotolizu, dok su N- TiO_2 (sintetisani suvim putem) oko 3 puta efikasniji u poređenju sa TiO_2 Degussa P25 i oko 10 puta u poređenju sa direktnom fotolizom. Brzina solarne razgradnje je preko 100 puta manja nego primenom vidljivog i UV zračenja, što je posledica različitih intenziteta pomenutih izvora ozračivanja i različitih uslova pri kojima je vršena razgradnja. Ustanovljena je optimalna masena koncentracija N- TiO_2 (sintetisan mokrim putem) od 4 mg cm^{-3} .

Prilikom razgradnje MCPP i MCPA je nađeno da je brzina veća kada se kao katalizator koristi TiO_2 (rutil) u poređenju sa Fe- TiO_2 i da sa povećanjem količine Fe^{3+} -jona fotokatalitička aktivnost uglavnom opada. Kada je kao fotokatalizator korišćen TiO_2 (anataze) dopovan različitim količinama Fe^{3+} -jona (od 0,71 do 1,80 at.%), razgradnja MCPP je u svim slučajevima znatno sporija u odnosu na TiO_2 (anataze).

S obzirom da su prema literaturnim podacima kinetika i mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida nepoznati, ispitana je njegova stabilnost pri različitim eksperimentalnim uslovima. Tokom ispitivanja uticaja pH kako u prisustvu, tako i u odsustvu dnevne svetlosti u intervalu pH od 1,0–9,0, nađeno je da ni u jednom slučaju ne dolazi do razgradnje supstrata u periodu od sedam meseci koliko je proces praćen. Takođe je ispitana kinetika fotokatalitičke razgradnje klopivalida primenom UV i vidljivog zračenja u prisustvu TiO_2 Degussa P25, kao i direktna fotoliza primenom oba izvora zračenja. Nađeno je da je brzina fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja veća oko 5 puta u odnosu na direktnu fotolizu. Za praćenje toka fotokatalitičke razgradnje klopivalida je izabrana pH-vrednost od 3,2. Nadalje je zapaženo da se u ispitivanom opsegu

početnih koncentracija supstrata ($0,5\text{--}3,0\text{ mmol dm}^{-3}$) kinetika fotokatalitičke razgradnje klopivalida može opisati pseudo-prvim redom. Pri ispitivanju uticaja masene koncentracije katalizatora ($0,5\text{--}8\text{ mg cm}^{-3}$) na brzinu razgradnje klopivalida, ustanovljena je optimalna masena koncentracija primenjenog fotokatalizatora od oko 4 mg cm^{-3} . Izračunata ukupna prividna energija aktivacije iznosi $7,74\text{ kJ mol}^{-1}$. Pored toga, prisustvo kiseonika ubrzava reakciju 2 puta, dok dodatak elektron-akceptora kao što su $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 i KBrO_3 pokazuje značajan i različit efekat na kinetiku fotokatalitičke razgradnje klopivalida. Pri ispitivanju uticaja etanola, kao hvatača slobodnih radikala, nađeno je da se heterogena fotokataliza odvija uglavnom preko $\bullet\text{OH}$ -radikala.

Na osnovu LC-MS/MS (ESI+) merenja ustanovljeno je prisustvo nekoliko intermedijera: 3,6-dihlor-piridin-2-ol, 3,6-dihlor hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina i 3,3',6,6'-tetrahlor-2,4'-bipiridin-2'-karboksilna kiselina. Na osnovu identifikovanih intermedijera, kao i kinetičkih rezultata, predložen je moguć put mehanizma fotokatalitičke razgradnje klopivalida.

Prilikom ispitivanja uticaja strukture molekula na brzinu razgradnje, konstatovano je da u slučaju klopivalida praktično ne dolazi do fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 (anataze) i N- TiO_2 (sintetisani suvim putem) uz primenu vidljive svetlosti, kao i u slučaju TiO_2 Degussa P25. Pored toga, primenom TiO_2 (rutil) i Fe- TiO_2 kao fotokatalizatora, sa povećanjem količine Fe^{3+} -jona od 0,13 do 1,27 at.% raste brzina razgradnje klopivalida, ukazujući da strukturne osobine supstrata utiču na brzinu njihove razgradnje.

8. SUMMARY

Photocatalytic activity of doped titanium(IV)-oxide in degradation processes of some pesticides

It is well known that *RS*-2-(4-chloro-*o*-tolylloxy)propionic acid (MCP), (4-chloro-2-methyl-phenoxy)acetic acid (MCPA) and 3,6-dichloropyridine-2-carboxylic acid (clopyralid) are herbicides of wide activity spectrum. They are soluble in water, hardly biodegradable and, unfortunately, often present in drinking water.

Heterogeneous photocatalysis by application of TiO₂ and UV radiation proved to be very suitable for their removal from water. However, due to its large energy gap, i.e. 3.2 eV (anatase-form) and 3.0 eV (rutile-form), a very small fraction of sunlight in the near UV range (about 3–4%) is used during photocatalytic process, which is an indication of TiO₂ inactivity in the presence of this light source. Some literature data report on the possibility of photodegradation of certain substrates by visible light in the presence of TiO₂. MCP served as substrate for testing TiO₂ Degussa P25 photocatalytic activity in the presence of visible light. On the basis of reflection spectra it was established that MCP adsorbed on TiO₂ Degussa P25 was absorbing visible spectrum radiation ($\lambda \geq 400$ nm). The existence of thus formed charge-transfer complex was confirmed with FTIR analysis. The efficiency of TiO₂ Degussa P25 with application of visible light was compared to sunlight and UV radiation, as well to direct photolysis in the presence of these light sources. The rate of MCP photocatalytic degradation by means of visible light is $0.86 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$, which is about 4 times faster than direct photolysis. In addition, the optimal catalyst concentration of about 8 mg cm^{-3} , much higher than using UV radiation, was established. The reason is, probably, a different mechanism of photodegradation in the presence of visible and UV irradiation. Namely, the presence of 2-methyl-2-propanol (well-known $\bullet\text{OH}$ radical scavenger) has practically no effect on the rate of MCP photocatalytic degradation using visible light, which points that this degradation mechanism does not involve $\bullet\text{OH}$ radicals, in contrast to that established for UV radiation.

Since the catalyst TiO₂ Degussa P25 with application of visible light was not very efficient in degradation of all three herbicides and in view that nowadays is very popular doping process of TiO₂ with different types of metals (alkali, alkaline-earth, transition, etc.) and non-metals (halogen, chalcogen, etc.), in the scope of this Ph.D. thesis activities of N-TiO₂ (synthesized by wet and dry procedure) and TiO₂ (rutile) doped with various amounts of Fe³⁺ (0.13–1.48 at.%) in degradation processes of herbicides MCPP and MCPA using visible light were studied. In addition, the efficiency of TiO₂ (anatase) doped with various amounts of Fe³⁺ (0.71–1.80 at.%) was also tested for MCPP degradation. When comparing N-TiO₂ (synthesized by wet procedure) and N-TiO₂ (dry procedure), it was observed that in the latter case the catalyst efficiency was about two times higher. In this case for MCPP was also observed somewhat higher photocatalytic activity of N-TiO₂ (synthesized by dry procedure) in comparison with TiO₂. When activities of all three catalysts towards MCPA are compared, the results are very alike. In addition, higher efficiency of N-TiO₂ (wet procedure) comparing to TiO₂ Degussa P25 (about 1.5 times) and about 5 times in comparison to direct photolysis were recorded, while N-TiO₂ (dry procedure) was about 3 times more efficient than TiO₂ Degussa P25 and about 10 times in comparison with direct photolysis. The rate of solar degradation is about 100 times lower than by application of UV and visible radiation, as a consequence of various intensities of the mentioned light sources and different conditions of photodegradation. An optimal concentration of N-TiO₂ (wet procedure) of 4 mg cm⁻³ was established.

During degradation of MCPP and MCPA it was observed that the rate is higher if TiO₂ (rutile) was applied comparing to Fe-TiO₂ and with increasing amount of Fe³⁺ photocatalytic activity mostly decreases. When TiO₂ (anatase) doped with various amounts of Fe³⁺ (0.71 to 1.80 at.%) was applied for MCPP degradation, the process was much slower than with undoped catalyst.

Since we have not found relevant literature data on kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of clopyralid, its stability in different experimental conditions was tested. In investigating of influences of pH (1.0–9.0) both in presence and in absence of daylight, in no cases decomposition was observed during seven months experiments. Also, the kinetics of photocatalytic degradation of clopyralid using UV and visible irradiation in the presence of TiO₂ Degussa P25 and in direct photolysis by application of both irradiation sources was studied. It was found that the rate of photocatalytic decomposition using UV radiation was 5 times higher comparing to direct photolysis. For clopyralid photocatalytic monitoring a pH value of 3.2 was chosen. In addition, in the

investigated concentration range (0.5–3.0 mmol dm⁻³) the photocatalytic degradation kinetics of clopyralid in the first stage of the reaction follows approximately a pseudo-first kinetic order. In investigation of influence of catalyst concentration (0.5–8 mg cm⁻³) on the rate of clopyralid degradation the highest reaction rate was observed at 4 mg cm⁻³ of catalyst concentration. The apparent activation energy of the reaction being 7.74 kJ mol⁻¹. The absence of molecular oxygen resulted in a significant decrease (about 2 times) in the rate of clopyralid photodegradation. The effect of the presence of (NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂ and KBrO₃, acting as electron acceptors along with molecular oxygen affects clopyralid photocatalytic degradation considerably and in different ways. By studying the effect of ethanol as a hydroxyl radical scavenger it was shown that the heterogeneous catalysis takes place mainly via •OH radicals.

LC–MS/MS (ESI+) monitoring of the process showed that several pyridine-containing intermediates are formed: 3,6-dichloropyridin-2-ol, 3,6-dichloro hydroxypyridine-2-carboxylic acid and 3,3',6,6'-tetrachloro-2,4'-bipyridine-2-carboxylic acid. Based on the identified intermediates and overall kinetic results, a probable photocatalytic degradation mechanism was proposed.

Finally, in the case of clopyralid it was established that practically no degradation occurs in the presence of TiO₂ (anatase) and N-TiO₂ (dry procedure) with visible light and also with TiO₂ Degussa P25. Besides of that, by using TiO₂ (rutile) and Fe-TiO₂ as photocatalysts it was noted that increasing the concentration of Fe³⁺ from 0.13 to 1.27 at.% comes to increasing photodegradation rate of clopyralid. Results indicate that differences in molecular structure of chosen compound, influence obtained photocatalytic activity to a great extent.

9. LITERATURA

1. Abazović, N. D., Čomor, M. I., Dramićanin, M. D., Jovanović, D. J., Ahrenkiel, P. S., Nedeljković, J. M. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25366 (i reference u njemu).
2. Abazović, N. D., Montone, A., Mirengi, L., Janković, I. A., Čomor, M. I. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 613.
3. Abazović, N. D., Mirengi, L., Janković, I. A., Bibić, N., Šojić, D. V., Abramović, B. F., Čomor, M. I. *Nanoscale Res. Lett.* (2009) doi 10.1007/s11671-009-9274-1.
4. Abramović, B. F., Anderluh, V. B., Topalov, A. S., Gaál, F. F. *J. Serb. Chem. Soc.* **68** (2003) 961.
5. Abramović, B. F., Anderluh, V. B., Topalov, A. S., Gaál, F. F. *Appl. Catal. B: Environ.* **48** (2004a) 213 (i reference u njemu).
6. Abramović, B. F., Anderluh, V. B., Topalov, A. S., Gaál, F. F. *APTEFF* **35** (2004b) 79.
7. Abramović, B., Anderluh, V., Šojić, D., Gaál, F. *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007a) 1477.
8. Abramović, B. F., Šojić, D. V., Anderluh, V. B. *Acta Chim. Slov.* **54** (2007b) 558.
9. Abramović, B. F., Šojić, D. V., Anderluh, V. B., Abazović, N. D., Čomor, M. I. *Desalination* **244** (2009) 293.
10. Abu Tariq, M., Faisal, M., Muneer, M., Bahnemann, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **265** (2007) 231.
11. Agrios, A. G., Gray, K. A., Weitz, E. *Langmuir* **19** (2003) 1402.
12. Agrios, A. G., Gray, K. A., Weitz, E. *Langmuir* **20** (2004) 5911.
13. Agrios, A. G., Pichat, P. *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 655.
14. Al-Ekabi, H., Serpone, N. *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5726.
15. Alberici, R. M., Canela, M. C., Eberlin, M. N., Jardim, W. F. *Appl. Catal. B: Environ.* **30** (2001) 389.
16. Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R., Goslich, R. *Catal. Today* **58** (2000) 199.

17. Anderluh, V. *Proučavanje fotokatalitičke razgradnje nekih hlorovanih derivata piridina*, Magistarska teza, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2003).
18. Anpo, M., Takeuchi, M. *J. Catal.* **216** (2003) 505 (i reference u njemu).
19. Aramendía, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., Moreno, J. M., Urbano, F. J. *Catal. Today* **101** (2005) 187.
20. Araña, J., González Díaz, O., Doña Rodríguez, J. M., Herrera Melián, J. A., Garriga i Cabo, C., Pérez Peña, J., Carmen Hidalgo, M., Navío-Santos, J. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **197** (2003) 157.
21. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. *Science* **293** (2001) 269.
22. Atiqur Rahman, M., Muneer, M. *J. Environ. Sci. Health* **40** (2005) 247.
23. Bacsá, R., Kiwi, J., Ohno, T., Albers, P., Nadtochenko, V. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 5994.
24. Bahnemann, D. *Solar Energy* **77** (2004) 445.
25. Bard, A. J. (ed.) *Encyclopedia of Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York (1974) str. 191.
26. Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J. V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **163** (2004) 569.
27. Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (2002) 102.
28. Brezova, V., Blazkova, A., Karpinsky, L., Groskova, J., Havlinova, B., Jorik, V., Ceppan, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **109** (1997) 177.
29. Budde, W. L. *Mass Spectrom. Rev.* **23** (2004) 1.
30. Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C. S., Stout, J., Gole, J. L. *Nano Lett.* **3** (2003) 1049.
31. Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer, V. H., Sutter, L. L., Salman, S. *R. J. Environ. Eng.* **125** (1999) 77.
32. Burrows, H. D., Canle L, M., Santaballa, J. A., Steenken, S. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **67** (2002) 71.
33. Bussi, J., Ohanian, M., Vázquez, M., Dalchiele, E. A. *J. Environ. Eng.* **128** (2002) 733.
34. Calza, P., Medana, C., Baiocchi, C., Pelizzetti, E. *Current Anal. Chem.* **1** (2005) 267.

35. Cantox environmental (2007) www.forces.gc.ca/site/Reports/defoliant/FFReports/Task_3A1_Tier3/CEI...Final.../B21-Mecoprop%20Tox%20Profile.pdf (pristupljeno: 29. 03. 2009.).
36. Carneiro, J. O., Teixeira, V., Portinha, A., Dupák, L., Magalhães, A., Coutinho, P. *Vacuum* **78** (2005) 37.
37. Chatterjee, D., Dasgupta, S. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **6** (2005) 186.
38. Chatterjee, D., Mahata, A. *Appl. Catal. B: Environ.* **33** (2001) 119.
39. Chatterjee, D., Mahata, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **153** (2002) 199.
40. Chatterjee, D., Mahata, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **165** (2004) 19.
41. Chen, D., Ray, A. K. *Appl. Catal. B: Environ.* **23** (1999) 143.
42. Chen, J.-Q., Wang, D., Zhu, M.-X., Gao, C.-J. *Desalination* **207** (2007) 87.
43. Chen, Y., Dionysiou, D. D. *Appl. Catal. B: Environ.* **80** (2008) 147.
44. Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. *Wat. Res.* **34** (2000) 366.
45. Cho, Y., Kyung, H., Choi, W. *Appl. Catal. B: Environ.* **52** (2004) 23.
46. Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13669.
47. Chu, W., Choy, W. K., So, T. Y. *J. Hazard. Mater.* **141** (2007) 86.
48. Corredor, M. C., Rodríguez Mellado, J. M., Ruiz Montoya, M. *Electrochim. Acta* **51** (2006) 4302.
49. Cox C. *Journal of pesticide reform*, **18** (Winter 1998) No 4 <http://www.mindfully.org/Pesticide/Clopyralid.htm> (pristupljeno: 26. 02. 2009.).
50. Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R. *J. Photochem. Photobiol. A* **162** (2004) 317.
51. D' Oliveira, J. C., Al-Sayyed, G., Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 990.
52. Di Paola, A., Palmisano, L., Augugliaro, V. *Catal. Today* **58** (2000) 141.
53. Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A. *Phys. Rev. B* **70** (2004) 085116.
54. Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C., Giamello, E. *Chem. Phys.* **339** (2007) 44.
55. Dillert, R., Cassano, A. E., Goslich, R., Bahnemann, D. *Catal. Today* **54** (1999) 267.
56. Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Bekou, E., Baudin, I., Laîné, J.-M. *Appl. Catal. B: Environ.* **26** (2000) 153.

57. Diwald, O., Thompson, T. L., Zubkov, T., Goralski, E. G., Walck, S. D., Yates, J. T. Jr. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 6004.
58. Domínguez, C., Gracia, J., Pedraz, M. A., Torres, A., Galán, M. A. *Catal. Today* **40** (1998) 85.
59. Donald, D. B., Cessna, A. J., Sverko, E., Glozier, N. E. *Environ. Health Perspect.* **115** (2007) 1183.
60. *Dow AgroSciences*, Clopyralid a North American technical profile (July 1998) <http://wric.ucdavis.edu/ystr/manage/ClopTechProfile.pdf> (pristupljeno: 26. 02. 2009.).
61. Du, Y., Rabani, J. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11970.
62. Einaga, H., Futamura, S., Ibusuki, T. *Appl. Catal. B: Environ.* **38** (2002) 215.
63. *Environmental and Workplace Health* (2006) (pristupljeno: 30. 03. 2009.).
64. European commission health & consumer protection directorate-general (2003) http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-50_en.pdf (pristupljeno: 30. 03. 2009.).
65. *Extension Toxicology Network* (1993), www.organolawn.com/pdf/info_MCPA.pdf (pristupljeno: 26. 03. 2009.).
66. Feng, J., Wong, R. S. K., Hu, X., Yue, P. L. *Catal. Today* **98** (2004) 441.
67. Fernández-Ibáñez, P., Malato, S., de las Nieves, F. J. *Catal. Today* **54** (1999) 195.
68. Fuerte, A., Hernández-Alonso, M. D., Maira, A. J., Martínez -Arias, A., Fernández-García, M., Conesa, J. C., Soria, J., Munuera, G. *J. Catal.* **212** (2002) 1.
69. *Galenika*, fitofarmacija.co.yu/page111029.asp (pristupljeno: 28. 02. 2009.).
70. Gao, R., Stark, J., Bahnemann, D. W., Rabani, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 387.
71. Gray, N. (ed.) *Pesticides and organic micropollutants, Drinking Water Quality*, John Wiley & Sons, Chichester (1996) str. 132.
72. Herrmann, J.-M. *Top. Catal.* **34** (2005) 49.
73. Herrmann, J.-M., Guillard, C., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry* **3** (2000) 417.
74. Herrmann, J. M., Guillard, C., Arguello, M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernández-Alba, A. *Catal. Today* **54** (1999) 353.
75. Herrmann, J.-M., Guillard, C., Disdier, J., Lehaut, C., Malato, S., Blanco, J. *Appl. Catal. B: Environ.* **35** (2002) 281.

76. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
77. Hu, C., Yu, J. C., Hao, Z., Wong, P. K. *Appl. Catal. B: Environ.* **46** (2003) 35.
78. Hurum, D. C., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 977.
79. Iliev, V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **151** (2002) 195.
80. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Eliyas, A., Petrov, L. *Appl. Catal. B: Environ.* **63** (2006) 266.
81. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Tyuliev, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **263** (2007) 32.
82. Ilisz, I., Dombi, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **180** (1999) 35.
83. Inel, Y., Okte, A. N. *J. Photochem. Photobiol. A* **96** (1996) 175.
84. Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003a) 5483.
85. Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K. *Chem. Lett.* **32** (2003b) 772.
86. Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. *Electrochem. Comm.* **2** (2000) 207.
87. Jain, R., Shrivastava, M. *J. Hazard. Mater.* **152** (2008) 216.
88. Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 7683.
89. Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 588.
90. Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., Ingler, W. B. Jr. *Science* **297** (2002) 2243.
91. Kidd, H., James, D. R. (eds.) *The agrochemicals handbook*, third edition. Royal society of chemistry information services, Cambridge, UK (1991).
92. Kim, S., Choi, W. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 5143.
93. Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M., Anpo, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **325** (2007) 1.
94. Kobayakawa, K., Murakami, Y., Sato, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170** (2005) 177.
95. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. *Appl. Catal. B: Environ.* **42** (2003) 319.
96. Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J.-M., Herrmann, J.-M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **193** (2008) 193.
97. Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W., Maier, W. F. *Appl. Catal. B: Environ.* **32** (2001) 215.
98. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., Ohashi, N. *Mater. Sci. Eng. B* **117** (2005) 67.
99. Li, X., Chen, C., Zhao, J. *Langmuir* **17** (2001) 4118.

100. Lin, L., Lin, W., Zhu, Y., Zhao, B., Xie, Y. *Chem. Lett.* **34** (2005) 284.
101. Machesky, M. L., Wesolowski, D. J., Palmer, D. A., Ichiro-Hayashi, K. *J. Colloid Interface Sci.* **200** (1998) 298.
102. Maillard-Dupuy, C., Guillard, C., Courbon, H., Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 2176.
103. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **37** (2002) 1.
104. Marinas, A., Guillard, C., Marinas, J.-M., Fernández-Alba, A., Agüera, A., Herrmann, J.-M. *Appl. Catal. B* **34** (2001) 241.
105. Meister, R. T. *Farm Chemicals Handbook 1992*. Meister Publishing Company. Willoughby, OH (1992).
106. Mele, G., Del Sole, R., Vasapollo, G., García-López, E., Palmisano, L., Schiavello, M. *J. Catal.* **217** (2003) 334.
107. Mills, A., Le Hunte, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108** (1997) 1.
108. Mills, A., Morris, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **71** (1993) 75.
109. Mills, A., Hill, G., Bhopal, S., Parkin, I. P., O'Neill, S. A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **160** (2003) 185.
110. Mitić, V. N. *Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu u Srbiji i Crnoj Gori 2004*, Društvo za zaštitu bilja Srbije, Beograd (2004).
111. Muneer, M., Bahnemann, D. *Appl. Catal. B: Environ.* **36** (2002) 95.
112. Muneer, M., Theurich, J., Bahnemann, D. *Res. Chem. Intermed.* **25** (1999) 667.
113. Muneer, M., Theurich, J., Bahnemann, D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **143** (2001) 213.
114. Navío, J. A., Marchena, F. J., Roncel, M., De La Rosa, M. A. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **55** (1991) 319.
115. Navío, J. A., Colón, G., Litter, M. I., Bianco, G. N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **106** (1996) 267.
116. Ochuma, I. J., Fishwick, R. P., Wood, J., Winterbottom, J. M. *Appl. Catal. B: Environ.* **73** (2007) 259.
117. Ohno, T., Mitsui, T., Matsumara, M. *Chem. Lett.* **32** (2003) 364.
118. Ohno, T., Tsubota, T., Toyofuku, M., Inaba, R. *Catal. Lett.* **98** (2004) 255.
119. Okada, M., Yamada, Y., Jin, P., Tazawa, M., Yoshimura, K. *Thin Solid Films* **442** (2003) 217.

120. Ollis, D. F., Pelizzetti, N., Serpone, N. u: Serpone, N., Pelizzetti, E. (eds.) *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York (1989).
121. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, E. *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1523.
122. Osajima, J. A., Ishiki, H. M., Takashima, K. *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 7.
123. Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Martin, C., Martin, I., Rives, V. *Catal. Lett.* **24** (1994) 303.
124. Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Péringier, P., Pulgarin, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **27** (2000) 153.
125. Pavlović, I., Barriga, C., Hermosín, M. C., Cornejo, J., Ulibarri, M. A. *Appl. Clay Sci.* **30** (2005) 125.
126. Pesticide Fact Sheet, Prepared for the U.S. Department of Agriculture, Forest Service by Information Ventures, Inc. www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/1997/May/Day-16/p12913.htm (pristupljeno: 28. 02. 2009.).
127. Piera, E., Ayllón, J. A., Doménech, X., Peral, J. *Catal. Today* **76** (2002) 259.
128. Poullos, I., Kositzi, M., Kouras, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115** (1998) 175.
129. Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D. *J. Environ. Manage.* **80** (2006) 99.
130. Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **334** (2008) 386.
131. Rachel, A., Sarakha, M., Subrahmanyam, M., Boule, P. *Appl. Catal. B: Environ.* **37** (2002) 293.
132. Raskó, J., Kecskés, T., Kiss, J. *J. Catal.* **224** (2004) 261.
133. Robel, I., Subramanian, V., Kuno, M., Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 2385 (i reference u njemu).
134. Robert, D., Malato, S. *Sci. Total Environ.* **291** (2002) 85.
135. Roberts, T. (ed.) *Metabolic Pathways of Agrochemicals*, Cambridge: Royal Society of Chemistry (1998) <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847551382>.
136. Sakthivel, S., Kish, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4908.
137. Sato, S. *Chem. Phys. Lett.* **123** (1986) 126.
138. Sene, J. J., Zeltner, W. A., Anderson, M. A. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1597.
139. Shiga, A., Tsujiko, A., Yae, S., Nakato, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 119.
140. Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., Muneer, M., Bahnemann, D. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **264** (2007) 66.

141. Soboleva, N. M., Nosovich, A. A., Goncharuk, V. V. *J. Wat. Chem. Tech.* **29** (2007) 72.
142. Son, H.-S., Lee, S.-J., Cho, I.-H., Zoh, K.-D. *Chemosphere* **57** (2004) 309.
143. Stapleton, D. R., Emery, R. J., Mantzavinos, D., Papadaki, M. *Process Saf. Environ.* **84** (2006) 313.
144. Stapleton, D. R., Mantzavinos, D., Papadaki, M. *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 640.
145. Stevens, J. T., Sumner, D. D. *Herbicides in Handbook of Pesticide Toxicology, Classes of Pesticides*. Wayland J. H., E. R. Laws (ed.) Academic Press, NY **3** (1991).
146. Sturini, M., Fasani, E., Prandi, C., Casaschi, A., Albini, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101** (1996) 251.
147. Subba Rao, K. V., Lavedrine, B., Boule, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **154** (2003) 189.
148. Suda, Y., Kawasaki, H., Ueda, T., Ohshima, T. *Thin Solid Films* **453–454** (2004) 162.
149. Šojić, D. *Fotokatalitičko uklanjanje odabranih herbicida iz vode, Magistarska teza*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2004).
150. Šojić, D. V., Anderluh, V. B., Orčić, D. Z., Abramović, B. F. *J. Hazard. Mater.* (2009) doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.134.
151. Tamaki, Y., Furube, A., Murai, M., Hara, K., Katoh, R., Tachiya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 417.
152. Teoh, W., Amal, Y. R., Mädler, L., Pratsinis, S. E. *Catal. Today* **120** (2007) 203.
153. *The Agrochemicals Handbook*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England (1991).
154. Theurich, J., Lindner, M., Bahnemann, D. W. *Langmuir* **12** (1996) 6368.
155. Thompson, T. L., Yates, J. T., Jr. *Chem. Rev.* **106** (2006) 4428.
156. Thomson, W. T. *Agricultural Chemicals Book II Herbicides*, Thomson Publications. Fresno, CA (1982).
157. Tomlin, C. (ed.) *The Pesticide Manual*, 10th ed., Crop Protection Publications (1995) str. 224.
158. Topalov, A., Molnár-Gábor, D., Csanádi, J. *Wat. Res.* **33** (1999) 1371.
159. Topalov, A., Molnár-Gábor, D., Kosanić, M., Abramović, B. *Wat. Res.* **34** (2000) 1473.

160. Topalov, A., Abramović, B., Molnár-Gábor, D., Csanádi, J., Arcson, O. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **140** (2001) 249.
161. Topalov, A. S., Šojić, D. V., Molnár-Gábor, D. A., Abramović, B. F., Čomor, M. I. *Appl. Catal. B: Environ.* **54** (2004) 125.
162. Tunesi, S., Anderson, M. A. *Langmuir* **8** (1992) 487.
163. Turchi, C. S., Ollis, D. F. *J. Catal.* **119** (1989) 483.
164. Turchi, C., Ollis, D. *J. Catal.* **122** (1990) 178.
165. Umabayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 454.
166. Umabayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. *Chem. Lett.* **32** (2003) 330.
167. U. S. Environmental Protection Agency. Health Advisory, Office of Drinking Water (1987).
168. Vidal, A., Dinya, Z., Mogyorodi, F. Jr, Mogyorodi, F. *Appl. Catal. B: Environ.* **21** (1999) 259.
169. Vione, D., Minero, C., Maurino, V., Carlotti, M. E., Picatonotto, T., Pelizzetti, E. *Appl. Catal. B: Environ.* **58** (2005) 79.
170. Vulliet, E., Chovelon, J.-M., Guillard, C., Herrmann, J.-M. *J. Photochem. Photobiol. A* **159** (2003) 71.
171. Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Chou, M. Y., Chang, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **21** (1999) 1.
172. Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Wu, C.-H., Chang, C.-Y. *Chemosphere* **40** (2000) 389.
173. Wang, Z., Cai, W., Hong, X., Zhao, X., Xu, F., Cai, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **57** (2005) 223.
174. Wardman, P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18** (1989) 1637.
175. Wu, J. C. S., Chen, C. H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **163** (2004) 509.
176. Wong, C. C., Chu, W. *Chemosphere* **50** (2003) 981.
177. Yamashita, H., Harada, M., Misaka, J., Takeuchi, M., Ikeue, K., Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 257.
178. Yates, H. M., Nolan, M. G., Sheel, D. W., Pemble, M. E. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **179** (2006) 213.
179. Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., Zhang, L. *Chem. Mater.* **14** (2002) 3808.
180. Yu, J. C., Ho, W. K., Lin, J., Yip, H., Wong, P. K. *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 2296.
181. Zertal, A., Molnár-Gábor, D., Malouki, M. A., Sehili, T., Boule, P. *Appl. Catal. B: Environ.* **49** (2004) 83.

182. Zhang, Z. B., Wang, C. C., Zakaria, R., Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10871.
183. Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **180** (2006)196.



BIOGRAFIJA

Daniela V. Šojić rođena je 25. 06. 1977. godine u Sremskoj Mitrovici. Gimnaziju "Ivo Lola Ribar" (prirodno-matematički smer) je završila 1996. godine u Sremskoj Mitrovici. Iste godine se upisuje na Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, smer profesor biologije-hemije. Diplomski rad pod nazivom "Kinetika fotorazgradnje herbicida mekopropa" je odbranila 23. 05. 2001. godine. Novembra 2001. godine upisala se na poslediplomske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, Odsek za hemiju iz oblasti fizičke hemije. Magistarsku tezu pod nazivom "Fotokatalitičko uklanjanje odabranih herbicida iz vode" je odbranila 29. 12. 2004. godine. Od februara 2002. godine do januara 2005. godine, bila je stipendista Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije. Predavala je hemiju u Osnovnoj školi "Branko Radičević" (Kuzmin) u periodu od oktobra do decembra 2001. godine. Vodila je vežbe pod mentorstvom iz nastavnog predmeta Hemija za studente fizike u letnjem semestru 2001/2002. školske godine. Od 2006. godine vodi vežbe iz predmeta Analitička hemija okoline na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, a takođe i iz predmeta Seminar-informacije u hemiji. Maja 2005. godine je izabrana u zvanje istraživač – saradnik.

Tema za izradu doktorske disertacije pod nazivom "Fotokatalitička aktivnost dopovanog titan(IV)-oksida u razgradnji odabranih pesticida" je prihvaćena od strane Naučno-nastavnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta 23. 11. 2005. godine.

Za postignut uspeh na poslediplomskim studijama odlukom Ministra za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije 12. 12. 2003. godine kao stipendista je nagrađena novčanom nagradom. Autor je dva postera koja su nagrađena od strane: 1) IUPAC-a na 44. Savetovanju Srpskog hemijskog društva februara 2006. godine u Beogradu i 2) Udruženja za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo na Međunarodnoj konferenciji Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad aprila 2009. godine na Zlatiboru.

Koautor je 7 naučnih radova i 19 saopštenja prezentovanih na međunarodnim i domaćim skupovima. Ukupan broj citata je 18 (16 heterocitata i 2 autocitata).

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

Govori i piše engleski i ruski jezik.

Novi Sad,

23. 04. 2009.

mr Daniela Šojić

SPIŠAK RADOVA I SAOPŠTENJA

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21

1. A. S. Topalov, D. V. Šojić, D. A. Molnár-Gábor, B. F. Abramović, M. I. Čomor, "Photocatalytic activity of synthesized nanosized TiO₂ towards the degradation of herbicide mecoprop", *Appl. Catal. B: Environ.* **54** (2004) 125-133.
2. D. V. Šojić, V. B. Anderluh, D. Z. Orčić, B. F. Abramović, "Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways", *J. Hazard. Mater.* (2009) doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.134.
3. N. D. Abazović, L. Mirengi, I. A. Janković, N. Bibić, D. V. Šojić, B. F. Abramović, M. I. Čomor, "Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nanopowders doped with iron ions", *Nanoscale Res. Lett.* (2009) doi 10.1007/s11671-009-9274-1.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu M22

1. B. Abramović, D. Šojić, V. Anderluh, "Visible-light-induced photocatalytic degradation of herbicide mecoprop in aqueous suspension of TiO₂", *Acta Chim. Slov.* **54** (2007) 558-564.
2. B. F. Abramović, D. V. Šojić, V. B. Anderluh, N. D. Abazović, M. I. Čomor, "Nitrogen-doped TiO₂ suspensions in photocatalytic degradation of herbicides mecoprop and (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid using various light sources", *Desalination* **244** (2009) 293-302.

Rad u međunarodnom časopisu M23

1. B. F. Abramović, V. B. Anderluh, F. F. Gaál, D. V. Šojić, "Derivative spectrophotometric determination of herbicides picloram and triclopyr in mixtures", *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 809-819.
2. B. F. Abramović, V. B. Anderluh, D. V. Šojić, F. F. Gaál, "Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water", *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 1477-1486.

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini M33

1. A. Topalov, B. Abramović, D. Šojić, M. Čomor, "Fotokatalitičko uklanjanje herbicida mekopropa iz vode na nanočesticama TiO₂", *Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Budva (2003) str. 89-93.
2. A. Topalov, B. Abramović, D. Šojić, D. Molnár-Gábor, M. Čomor, "Photocatalytic Degradation of Herbicide Mecoprop Sensitized by Colloidal TiO₂ Nanoparticles", *Proceedings of the Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States*, Prague, Czech Republic, Synopsis 489 (2003) str. 1-5.
3. A. Topalov, D. Šojić, "Fotokatalitičko uklanjanje herbicida mekopropa iz vode uz veštački i prirodni izvor svetlosti", *Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Zlatibor (2004) str. 41-44.
4. D. V. Šojić, N. D. Abazović, V. B. Anderluh, B. F. Abramović, M. I. Čomor, "Visible-light photocatalytic degradation of herbicide mecoprop in N-doped TiO₂ suspensions", *Physical Chemistry 2006, 8th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Beograd (2006) str. 657-659.
5. D. Šojić, B. Abramović, V. Anderluh, "Fotokatalitička razgradnja mekopropa u vodenoj suspenziji TiO₂ primenom vidljivog zračenja", *Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Kruševac (2007) str. 142-146.
6. D. Šojić, V. Despotović, N. Abazović, M. Čomor, B. Abramović, "Kinetika fotokatalitičke razgradnje mekopropa u vodenoj suspenziji N-TiO₂", *Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Zlatibor (2009) str. 148-152.
7. V. Despotović, D. Šojić, N. Abazović, M. Čomor, B. Abramović, "Fotokatalitička razgradnja (4-hlor-2-metilfenoksi) sirćetne kiseline u vodenoj suspenziji Fe-TiO₂", *Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Zlatibor (2009) str. 143-147.

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu M34

1. B. F. Abramović, V. B. Anderluh, F. F. Gaál, D. V. Šojić, "Investigation of the stability of herbicides picloram and triclopyr", *5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, Ohrid (2006) ECH1.
2. B. F. Abramović, V. B. Anderluh, D. V. Šojić, F. F. Gaál, "Fotostability of some picolinic acid herbicides" *Danubius pannonicus space of challenges Novi Sad*, Novi Sad (2006) str. 31.
3. B. F. Abramović, V. B. Anderluh, D. V. Šojić, F. F. Gaál, "Photocatalytic degradation of herbicide clopyralid", *Ist Symposium of Chemistry and Environment*, Budva (2007) izvod.
4. D. Šojić, D. Orčić, B. Abramović, "Mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida", *5. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine*, Tara (2008) str. 116-117.

5. B. Abramović, D. Šojić, V. Anderluh, V. Despotović, D. Vione, C. Minero, "Fotokatalitička razgradnja nekih herbicida derivata piridin-karboksilne kiseline", *5. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine*, Tara (2008) str. 194-195.
6. N. Todorova, T. Vaimakis, D. Pettrakis, C. Trapalis, D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, "Nanostructured N-doped TiO₂ for photocatalytic decomposition of herbicide mecoprop", *SPEAS*, Sicilia (2008).

Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u celini M63

1. D. Šojić, B. Abramović, V. Anderluh, N. Abazović, M. Čomor, "Spektrofotometrijsko praćenje fotokatalitičke razgradnje mekopropa primenom različitih fotokatalizatora uz prirodni i veštačke izvore zračenja", *XLIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (2006) str. 77-80, FH-P05.
2. V. Anderluh, B. Abramović, F. Gaál, D. Šojić, "Derivative spectrophotometric determination of herbicides picloram and triclopyr in mixture", *XLIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (2006) str. 25-28, AH-P03.

Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u izvodu M64

1. V. B. Anderluh, B. F. Abramović, D. V. Šojić, F. F. Gaál, "Application of derivative spectrophotometric method for the determination of triclopyr and picloram in commercial formulations", *XLV Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad (2007), izvod AH2.
2. B. Abramović, V. Anderluh, D. Šojić, F. Gaál, "Derivative spectrophotometric determination of herbicides picloram and triclopyr in mixtures", *The third scientific-technical meeting "InterRegioSci 2008"*, Novi Sad (2008) str. 57.
3. D. V. Šojić, V. B. Anderluh, B. F. Abramović, "Uticaj elektron-akceptora na kinetiku fotorazgradnje klopivalida", *XLVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (2008) str. 84, izvod ZŽS 10.
4. D. V. Šojić, V. N. Despotović, J. J. Čanadi, D. Vione, C. Minero, B. F. Abramović, "Kinetika i mehanizam fotokatalitičke razgradnje piklorama", *XLVII Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (2009) str. 71, izvod HŽS 02.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: mr Daniela Šojčić

AU

Mentor: dr Biljana Abramović, redovni profesor

MN

Naslov rada: Fotokatalitička aktivnost dopovanog titan(IV)-oksida u razgradnji nekih pesticida

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: S/E

JI

Zemlja publikovanja: Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2009

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
MA

Fizički opis rada: broj poglavlja 9, broj strana 148, broj literaturnih citata 183, broj tabela 13, broj slika 71

FO

Naučna oblast: Hemija
NO

Naučna disciplina: Analitička i fizička hemija
ND

Ključne reči: fotokatalitička razgradnja herbicida, N-TiO₂ (anataze), Fe-TiO₂ (rutil), TiO₂ (anataze/rutil), TiO₂ Degussa P25, LC-DAD, LC-MS/MS, spektrofotometrija, FTIR-spektrometrija, potenciometrija

PO

UDK:

Čuva se: U biblioteci Departmana za hemiju, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

Važna napomena:
VN

Izvod: Videti stranu 125
IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 23. 11. 2005.
DP

Datum odbrane:
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik: dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet,
Novi Sad

Mentor: dr Biljana Abramović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

Član: dr Mirjana Čomor, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke, Vinča, Beograd

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monography document

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents Code: Doctor Thesis

CC

Author: MSc Daniela Šojić

AU

Mentor: Dr Biljana Abramović, Full professor

MN

Title: Photocatalytic activity of doped titanium(IV)-oxide in degradation processes of some pesticides

TI

Language of text: Serbian (latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serb./Engl.

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2009

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: chapters 9, pages 148, literature 183, tables 13, pictures 71

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Analytical and Physical Chemistry

Keywords: photocatalytic degradation of herbicides, N-TiO₂ (anatase), Fe-TiO₂ (anatase /rutile), TiO₂ (anatase/rutile), TiO₂ Degussa P25, LC-DAD, LC-MS/MS, spectrophotometry, FTIR-spectrometry, potentiometry

UC:

Holding data: Department of Chemistry (Library), Trg D. Obradovića 3, Novi Sad

HD Note:

Summary: See page 128

AB

Accepted by the Scientific Board on: November 23, 2005

Defended:

DE

Thesis defend board:

DB

President: Dr Ljiljana Jovanović, Full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Mentor: Dr Biljana Abramović, Full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Mirjana Čomor, Scientific advisor, Vinča, Institute of Nuclear Sciences, Beograd