UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Milica S. Jović

Degradacija triketonskih herbicida primenom unapređenih oksidacionih procesa

- Doktorska disertacija-

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Milica S. Jović

Degradation of triketone herbicides using advanced oxidation processes

- Doctoral Dissertation -

Belgrade, 2014.

Komisija:

1. **_____**
   dr Goran Roglić, vanredni profesor (mentor)
   Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

2. **_____**
   dr Dalibor Stanković, naučni saradnik (mentor)
   Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Univerzitet u Beogradu

3. **_____**

   dr Dragan Manojlović, vanredni profesor
   Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

4. **_____**
   dr Biljana Dojčinović, viši naučni saradnik
   Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju

5. **_____**
   dr Bratislav Obradović, vanredni profesor
   Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Datum promocije:

Zahvalnica

Na početku bih želela da se najiskrenije zahvalim mom mentoru prof. dr Goranu Rogliću koji me je uveo u istraživačke vode, pružao neizmernu podršku, savete, verovao u mene i sa velikom posvećenošću pratio moj rad počevši od Kadinjače, preko master rada pa do odbrane ovog doktorata. Hvala na poverenju i divnoj saradnji, zahvaljući Vama sam postala uspešan hemičar!

Zatim bi se zahvalila mom drugom, mlađem mentoru, dr Daliboru Stankoviću koji me je sa prof. Draganom Manojlovićem uveo u svet elektrohemije i ciklične voltametrije, pružao pomoć tokom eksperimentalnog rada, pisanja radova i tumačenja rezultata. Hvala na podršci, savetima, sugestijama i nesebičnom angažovanju tokom svih faza izrade doktorske disertacije a i van nje.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Draganu Manojloviću, nezvanično trećem mentoru, koji me primio u svoju laboratoriju, zajedno sa profesorom Roglićem omogućio izradu ove disertacije. Njegova stručnost, znanje i bezrezervna podrška su umnogome doprineli kvalitetu i završetku ove teze.

Dr Biljani Dojčinović se zahvaljujem na izvanrednoj saradnji, podršci, pomoći, korisnim sugestijama, savetima i usmeravanju tokom izrade ove disertacije.

Hvala prof. dr Bratislavu Obradoviću za pomoć tokom eksperimentalnog rada, tumačenja rezultata i sadržajnim sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze.

Hvala mr Zoranu Milićeviću, sa Instituta za zaštitu bilja i životnu sredinu, na aktivnim supstancama pesticida koje su korišćene u radu.

Takođe se zahvaljujem mr Vojinu Krsmanoviću na izuzetnoj i nesebičnoj pomoći pri lektorisanju radova.

Značajnu pomoć sam dobila od kolega Uroša Gašića i Vesne Kovačević kojima se najiskrenije zahvaljujem za pomoć u eskperimentalnom radu i tumačenju rezultata.

Htela bih da se zahvalim kolegama, prof. dr Aleksandru S. Nikoliću, Nenadu Čeperkoviću, Milošu Simiću, Ivanu Radovanoviću, Branku Marušiću, Ivanu Anđelkoviću, Marijani Marković, Jeleni Nešić, Sandri Škrivanj i Jeleni Mutić. Hvala društvu sa jutarnje kafe na druženju, prijateljstvu, putovanjima i divnim uspomenama koje nikad neću zaboraviti!

Zahvalnost dugujem celoj svojoj porodici na neizrecivoj ljubavi, razumevanju i poverenju koje su mi pružali za ovih dvadeset šest leta. Posebno bi se zahvalila roditeljima za prve korake koje sam načinila u svetu hemije.

Mojoj najvećoj podršci, mom Aci, zahvaljujem na ljubavi i strpljenju koje mi je umnogome pomoglo da uspešno završim doktorske studije.

Hvala vam što ste verovali u mene!

Milica

Skraćenice i simboli

Skraćenica	Parametar	Engleski naziv
ACCase	Acetil koenzim A – karboksilaza	*Acetyl coenzyme A - carboxylase*
ALS	Acetolaktat – sintetaza	*Acetolactate – synthetase*
AMBA	2-amino-4-(metilsulfonil)-benzoeva kiselina	*2-amino-4-(methylsulfonyl)-benzoic acid*
AOP	Unapređeni oksidacioni procesi	*Advanced Oxidation Processes*
AOT	Unapređene oksidacione tehnologije	*Advanced Oxidation Technologies*
BADT	Dostupna tehnologija koja se pokazala najboljom	*Best Available Demonstrated Technology*
BAT	Najbolja dostupna tehnologija	*Best Available Technology*
BCT	Najbolja konvencionalna tehnologija	*Best Conventional Technology*
BPCT	Najbolja praktična kontrolna tehnologija	*Best Practicable Control Technology*
CMBA	2-hloro-4-(metilsulfonil)-benzoeva kiselina	*2-chloro-4-(methylsulfonyl)-benzoic acid*
DBD	Dielektrično barijerno pražnjenje	*Dielectric Barrier Discharge*
DMSO	Dimetilsulfoksid	*Dimethylsulfoxide*
DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazin	*2,4-dinitrophenylhydrazine*
E^0	Standardni redoks potencijal	*Standard redox potential*
EAOP	Elektrohemijski unapređeni oksidacioni procesi	*Electrochemical Advanced Oxidation Processes*
EPA	Agencija za zaštitu životne sredine	*Environmental Protection Agency*
EPR	Elektron paramagnentna rezonantna spektroskopija	*Electron Paramagnetic Resonance Spectroskopy*
EPSPS	Enolpiruvilšikimat-3-fosfat sintetaza	*Enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase*
ESR	Elektron spin rezonancija	*Electron Spin Resonance*
FAO	Organizacija za hranu i poljoprivredu	*Food and Agriculture Organization*
FE-DBD	DBD sa plutajućom elektrodom	*Floating-Electrode DBD*
GAC	Granulisani aktivni ugalj	*Granulated Activated Carbon*
GC	Gasna hromatografija	*Gass Chromatography*
HG	Homogentisat	*Homogentisate*
HPLC	Visokoefikasna tečna hromatografija	*High Performance Liquid Chromatography*
HPP	4-hidroksifenilpiruvat	4-*Hydroxyphenylpyruvate*
HPPD	Hidroksifenilpiruvat dioksigenaza	*Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase*
LC	Tečna hromatografija	*Liquid Chromatography*
LC_{50}	Smrtonosna koncentracija za 50% populacije	*Lethal Concentration for 50% of population*

LD_{50}	Smronosna doza za 50% populacije	*Lethal Dose for 50% of population*
LC-MS	Tečna hromatografija kuplovana sa masenim spektrometrom	*Liquid Chromatography coupled with mass spectrometry*
LC-MS/MS	Tečna hromatografija sa tandemnom masenom spektrometrijom	*Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry Detection*
MNBA	4-metilsulfonil-2-nitrobenzoeva kiselina	*4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic acid*
POPs	Perzistentni organski zagađivači	*Persistant Organic Pollutants*
PQ	Plastohinon	*Plastoquinone*
SHE	Standardna vodonična elektroda	*Standard Hydrogen Electrode*
STT	Tehnika spinske klopke	*Spin Traping Technique*
SVOC	Delimično isparive organske komponente	*Semivolatile Organic Compounds*
TST	Teorija prelaznog stanja	*Transition State Theory*
UV	Ultraljubičasta	*Ultraviolet*
VOC	Isprarive organske komponente	*Volatile Organic Compounds*
WHO	Svetska zdravstvena organizacija	*World Health Organization*
zPc	Tačka nultog naelektrisanja	*Zero Point Charge*

Degradacija triketonskih herbicida primenom unapređenih oksidacionih procesa

Degradacija triketonskih herbicida, mezotriona i sulkotriona, ispitana je pomoću sledećih unapređenih oksidacionih procesa (*eng. Advanced Oxidation Processes, AOP*): Fentonov reagens, fotokataliza, ozonizacija, plazma tretman, elektrohemijska degradacija.

U prvom delu rada optimizovane su HPLC metode za kvantifikaciju triketonskih herbicida, tj. za praćenje efikasnosti degradacije i HPLC-MS metode za identifikaciju degradacionih proizvoda. Efikasnost mineralizacije pesticida je određena preko HPK (hemijske potrošnje kiseonika) i TOC (totalnog organskog ugljenika) vrednosti. Identifikovano je ukupno trinaest degradacionih proizvoda kod oba pesticida, sedam aromatičnih proizvoda i šest alifatičnih karboksilnih dikiselina.

Ispitana je degradacija mezotriona i sulkotriona Fentonovim reagensom (optimizovana koncentracija jona Fe^{2+}), fotokatalizom, ozonizacijom i DBD reaktorom. Nakon svake degradacije su identifikovani glavni proizvodi degradacije i određene HPK vrednosti za oba pesticida.

U daljem radu je ispitana je mogućnost primene homogenih katalizatora za poboljšanje efikasnosti degradacije mezotriona u DBD reaktoru. Ispitana su četiri katalitička sistema i optimizovane koncentracije katalizatora i specifične gustine energije kako bi se dobila najveća efikasnost degradacije i mineralizacije. Za optimalne koncentracije katalizatora u svakom katalitičkom sistemu su idenfikovani degradacioni proizvodi i određene TOC vrednosti. Efikasnost degradacije mezotriona u katalitičkim sistemima je bila: (SED 124 kJ/L): 5 ppm Fe^{2+}/DBD > 10 mM H_2O_2/DBD > 1 ppm Mn^{2+}/DBD > 5 ppm Co^{2+}/DBD > DBD bez katalizatora. Efikasnost mineralizacije je bila: 10 mM H_2O_2 (71%) > 5 ppm Fe^{2+} (61%) > 5 ppm Co^{2+} (38%) > DBD bez katalizatora (34%) > 1 ppm Mn^{2+} (28%).

Nakon toga je ispitana elektrohemijska degradacija mezotriona i sulkotriona u dvoelektrodnoj, nepodeljenoj ćeliji, sa natrijum-sulfatom kao osnovnim elektrolitom. Kod elektrohemijske degradacije su optimizovani različiti parametri: elektrodni materijal (Zr/Pt, Pd/Pt, C/Pt, Nb/Pt i Ti/Pt), pH (3, 7 i 9) i jačina struje (50, 100 i 200 mA). Na optimalnim uslovima degradacije su idenfitikovani glavni proizvodi degradacije i određene HPK vrednosti.

Svi degradacioni postupci ponovljeni sa realnim uzorkom dunavske vode u cilju poređena efikasnosti degradacije. Kod svih tretmana je postignuta manja efikasnost u dunavskoj vodi sem kod Fentonovog reagensa.

Procena rizika toksičnosti tretiranih rastvora nakon svake degradacije je ispitana pomoću test organizama *Artemia salina*. Na osnovu rezultata testova akutne toksičnosti se može zaključiti da se svi tretmani mogu koristiti u degradaciji triketonskih herbicida jer nastali degradacioni produkti ne predstavljaju opasnost po vodene organizme.

Ključne reči: *triketonski herbicidi, mezotrion, sulkotrion, AOP, DBD, elektrohemijska degradacija, homogeni katalizatori, Artemia salina, HPLC, Orbitrap-MS*

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Primenjena hemija

UDK: 504

Degradation of triketone herbicides using advanced oxidation processes

Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, was investigated using the following advanced oxidation processes (AOP): Fenton's reagent, photocatalysis, ozonation, plasma treatment and electrochemical degradation.

In the first part of the work were optimized HPLC methods for the quantification of triketone herbicides and monitoring the effectiveness of degradation, while HPLC-MS methods were optimized for the identification of the degradation products. Mineralization efficiency was determined via COD (chemical oxygen demand) and TOC (total organic carbon) value. Thirteen degradation products were identified for both pesticides, including seven aromatic compounds and six aliphatic carboxylic diacids.

Degradation of mesotrione and sulcotrione were investigated using Fenton's reagent (optimized concentration of Fe^{2+} ions), photocatalysis, ozonation and DBD reactor. Major degradation products and COD values were identified for both pesticides after each degradation procedure.

In the further experiments was investigated possibility of application of homogeneous catalysts for improval of the mesotrione degradation efficiency in the DBD reactor. Four catalytic systems were tested and catalyst concentration and specific energy density (SED) were optimized in order to obtain the greatest effectiveness of degradation and mineralization. Degradation products and TOC values was determined for optimal concentration of the catalyst in each catalytic system. Mesotrione degradation efficiency in DBD catalytic systems was in order: (for SED 124 kJ / L): 5 ppm Fe^{2+}/DBD > 10 mM H_2O_2/DBD > 1 ppm Mn^{2+}/DBD > 5 ppm Co^{2+}/DBD > DBD without catalyst. Mineralization efficiency was: 10 mM H_2O_2 (71%) > 5 ppm Fe^{2+} (61%) > 5 ppm Co^{2+} (38%) > DBD without catalyst (34%) > 1 ppm Mn^{2+} (28%).

Electrochemical degradation of mesotrione and sulcotrione was studied in two-electrode undivided cell with sodium sulfate as supporting electrolyte. Different parameters were optimized: electrode material (Zr/Pt, Pd/Pt, C/Pt, Nb/Pt and Ti/Pt), pH (3, 7 and 9) and current value (50, 100 and 200 mA). Degradation products and COD values were determined on optimal conditions.

All degradation processes were repeated with the real water sample (Danube water) and degradation efficiencies were compared. All treatments gave lower efficiency with Danube water except Fenton reagent.

After each degradation experiment toxicity risk assesment was evaluated using the test organism *Artemia salina*. Based on the results of the acute toxicity test was concluded that resulting degradation products do not pose a risk to aquatic organisms and could be used for degradation of triketone herbicides.

***Keywords**: triketone herbicides, mesotrione, sulcotrione, AOP, DBD, electrochemical degradation, homogeneous catalysts, Artemia salina, HPLC, Orbitrap MS*

Scientific field: Chemistry

Field of study: Applied Chemistry

UDC: 504

SADRŽAJ

1.	**UVOD**	**1**
2.	**OPŠTI DEO**	**4**
2.1	Polutanti u vodi	6
2.2	Pesticidi	8
2.3	Toksičnost	10
2.4	Herbicidi	12
2.4.1	Herbicidi triketonske grupe	14
2.4.1.1	Otkriće triketonskih herbicida	14
2.4.1.2	Mehanizam delovanja	16
2.4.1.3	Sinteza triketona	20
2.4.1.4	Odnos struktura - aktivnost	23
2.4.1.5	Komercijalizacija triketonskih herbicida	26
2.4.1.6	Toksičnost triketonskih herbicida	28
2.5	Tretman otpadnih voda	31
2.5.1	Unapređeni oksidacioni procesi	31
2.5.2	Hidroksilni radikali	33
2.5.2.1	Detekcija hidroksilnih radikala	38
2.5.2.2	Reakcije hidroksilnih radikala sa organskom materijom	39
2.5.3	Fentonov reagens	42
2.5.3.1	Visok odnos $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] \geq 2$	45
2.5.3.2	Srednji odnos $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1$	45
2.5.3.3	Nizak odnos $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] << 1$	45
2.5.4	Foto-Fenton	47

2.5.5	Ozonizacija……	47
2.5.6	Katalizatori……	53
2.5.6.1	Fotokataliza…….....	53
2.5.7	Plazma tretmani……..…….……	58
2.5.7.1	Termalne i netermalne plazme……..……..	59
2.5.7.2	Generisanje reaktivnih vrsta……..…...	62
2.5.7.2.1	Kiseonične vrste…….……..……	62
2.5.7.2.2	Redukcione vrste…….……..…...	63
2.5.7.2.3	UV zračenje……..……	64
2.5.7.2.4	Piroliza……..……	64
2.5.7.3	Dielektrično barijerno pražnjenje (DBD) …...……..…...	64
2.5.7.4	Kombinacije plazma tretmana sa katalizatorima……..…	66
2.5.7.4.1	Ugljenični materijali……...……..…	67
2.5.7.4.2	Metalni oksidi…….……..……	68
2.5.7.4.3	Metalni joni……..……	69
2.5.8	Elektrohemijska degradacija……..……..……	69
2.5.8.1	Katodna redukcija……..……..….	72
2.5.8.2	Anodna oksidacija…….……..….	72
2.5.8.3	Redoks medijatori…….……..……..	75
2.5.8.4	Anodno generisanje jakih oksidanata……..….	76
2.5.8.5	Katodno generisanje vodonik peroksida…….……..…...	76
2.5.8.6	Elektrohemijske metode odvajanja …….……	77
3.	**EKSPERIMENTALNI DEO**……..…	**79**
3.1	Materijali……..…….....	79
3.2	Degradacioni postupci…….……....	80
3.2.1	Fentonov reagens…….……....	80

3.2.2	Fotokataliza……..……....	80
3.2.3	Ozonizacija…….……..	81
3.2.4	DBD reaktor…….....	81
3.2.5	Elektrohemijska degradacija……..……..	85
3.3	Uzorak realne vode……..	85
3.4	HPLC analiza…….……..	86
3.5	UHPLC-MS analiza……..……...	86
3.6	TOC analiza……..……	87
3.7	HPK analiza……..……	87
3.6	Testovi toksičnosti……	87
4.	**REZULTATI I DISKUSIJA.**……...……..	**89**
4.1	Primena HPLC i UHPLC-Orbitrap-MS tehnika za praćenje degradacije pesticida……	89
4.2	Degradacija Fentonovim reagensom…….....	91
4.3	Fotokatalitička degradacija…….....	100
4.4	Ozonizacija…….……	104
4.5	Degradacija pomoću DBD reaktora…….	107
4.5.1	Primena homogenih katalizatora u DBD reaktoru……...	109
4.5.1.1	Katalitički sistem Mn^{2+}/DBD…….……..	110
4.5.1.2	Katalitički sistem Fe^{2+}/DBD……..……...	112
4.5.1.3	Katalitički sistem Co^{2+}/DBD……	114
4.5.1.4	Katalitički sistem H_2O_2/DBD……...	115
4.5.1.5	Poređenje katalitičkih sistema……..	116
4.6	Elektrohemijska degradacija……	123
4.6.1	Optimizacija elektrohemijskih parametara……...	123
4.6.1.1	Optimizacija elektrodnog materijala i pH vrednosti……	123
4.6.1.2	Optimizacija jačine struje…….	125
4.6.2	Analiza HPK vrednosti…….	127

4.6.3 Analiza degradacionih proizvoda……. 128
4.7 Degradacija u realnom uzorku vode……. 133
4.8 Testovi toksičnosti…… 135

5. ZAKLJUČAK…… **136**

6. LITERATURA……... **139**

7. PRILOZI ……..... **164**

PRILOG I……. 164
PRILOG II…… 168
PRILOG III……... 170
PRILOG IV…….. 174
PRILOG V..... 175
PRILOG VI..... 176

BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA

1. UVOD

Kako se povećava stopa rasta stanovništva, potreba za hranom i poljoprivrednim aktivnostima postaje sve izraženija. Svake godine se u poljoprivredi potroši oko 4000 km^3 vode kako bi se obezbedila hrana za 7 milijardi ljudi. Iako je rast populacije poslednjih godina smanjen, do 2050. godine će svet naseljavati 9 milijardi ljudi. Upotreba pesticida, u cilju dobijanja visokih prinosa poljoprivrednih kultura, i dalje će biti aktuelna u skorijoj budućnosti. Stoga zagađivanje životne sredine pesticidima predstavlja jedan od vodećih ekoloških problema. Prema Stokholmskoj konvenciji, devet od dvanaest najperzistentnijih organskih hemikalija su pesticidi. Oni predstavljaju faktor rizika po ljudsko zdravlje i životnu sredinu zbog toga što se teško razlažu, a obično završavaju u vodenoj sredini, gde se dugo zadržavaju. U otpadnim vodama koncentracije pesticida mogu biti u mg/L, dok podzemne vode sadrže μg/L. Stoga remedijacija voda zagađenih pesticidima privlači sve više pažnje u poslednjoj deceniji.

Triketonski herbicidi predstavljaju novu klasu herbicida koja je brzo postala jedna od široko korišćenih, između ostalih i na srpskom tržištu. Oni se koriste kao zamena za atrazin, u cilju suzbijanja korova u usevima kukuruza. Triketonski herbicidi deluju inhibicijom enzima 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenaze (HPPD) dovodeći do destrukcije pigmenata lišća kod korova i karakterističnog beljenja, koje je praćeno nekrozom i smrću.

Tradicionalne tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda (fizičke i biološke) poseduju nedostatke, kao što su proizvodnja sekundarnog otpada ili niska efikasnost. Zbog toga je neophodno razviti i optimizovati nove metode za efikasno uklanjanje pesticida. Primenom unapređenih oksidacionih procesa (*eng. Advanced Oxidation Processes, AOP*) koji se zasnivaju na *in situ* generisanju oksidacionih vrsta, kao što su hidroksilni radikali, atomski kiseonik, vodonik-peroksid, ozon, moguće je postići efikasno uklanjanje triketonskih herbicida iz otpadnih voda. Dominante oksidacione vrste su hidroksilni radikali ($OH^{\bullet}$) sa velikim konstantama brzina reakcija. Interesovanje za AOP-e se poslednjih godina ogleda u velikom broju objavljenih radova, patenata i međunarodnih konferencija posvećenih primeni AOP-a za zaštitu životne sredine. Samo između 2005.i 2007. je objavljeno preko 4500 radova koji se bave ovom tematikom. AOP-i su značajni pre svega zbog velike raznovrsnosti tehnologija koje se primenjuju i brojnih potencijalnih

oblasti primene. Najveća primena AOP-a je u tretmanu otpadnih voda, ali se takođe koriste za tretman podzemnih voda, remedijaciju zemljišta, tretman mulja.

U ovoj disertaciji je ispitana degradacija triketonskih herbicida, mezotriona i sulkotriona, primenom sledećih AOP-a: Fentonov reagens, fotokataliza, ozonizacija, plazma tretman, elektrohemijska degradacija. U novije vreme se elektrohemijski procesi ubrajaju u AOP tehnologije, nazivaju se još i EAOP (*eng. Electrochemical Advanced Oxidation Processes*).

Degradacija pesticida ponekad ne znači gubitak biološke aktivnosti, i mnogo puta može dovesti do nastajanja toksičnijih proizvoda. Zbog toga je pored samog procesa degradacije neophodno ispitati degradacione proizvode, zbog kratkog postojanja triketonskih herbicida na poljoprivrednom tržištu, kao i njihov efekat na životnu sredinu. Identifikacijom degradacionih proizvoda moguće je otkriti mehanizme ključne reakcije u degradaciji. Zbog toga su ovakva istraživanja danas u svetu veoma aktuelna, imajući u vidu probleme koji nastaju narušavanjem kvaliteta životne sredine.

U ovoj disertaciji je praćena je degradacija mezotriona i sulkotriona Fentonovim reagensom (optimizovana koncentracija jona Fe^{2+}), fotokatalizom, ozonizacijom i DBD reaktorom. Nakon svakog procesa degradacije su identifikovani glavni proizvodi degradacije i određene HPK vrednosti za oba pesticida.

U daljem radu je ispitana je mogućnost primene homogenih katalizatora za poboljšanje efikasnosti degradacije mezotriona u DBD reaktoru. Ispitana su četiri katalitička sistema: Mn^{2+}/DBD, Co^{2+}/DBD, Fe^{2+}/DBD i H_2O_2/DBD. Optimizovane su koncentracije katalizatora i specifične gustine energije kako bi se dobila najveća efikasnost degradacije i mineralizacije mezotriona. Za optimalne koncentracije katalizatora u svakom katalitičkom sistemu su idenfikovani degradacioni proizvodi i određene TOC vrednosti.

Nakon toga je ispitana elektrohemijska degradacija mezotriona u dvoelektrodnoj, nepodeljenoj ćeliji, sa natrijum-sulfatom kao osnovnim elektrolitom. Kod elektrohemijske degradacije su optimizovani različiti parametri: elektrodni materijal (Zr/Pt, Pd/Pt, C/Pt, Nb/Pt i Ti/Pt), pH vrednost (3, 7 i 9) i jačina struje (50, 100 i 200 mA). Na optimalnim uslovima degradacije mezotriona ispitana je degradacija sulkotriona i za oba pesticida su idenfitikovani glavni proizvodi degradacije i određene HPK vrednosti.

Prirodne vode su obično veoma kompleksni sistemi koji sadrže veliki broj različitih organskih i neorganskih supstanci koje mogu uticati na transformaciju zagađivača. Zbog toga je sam proces degradacije drugačiji u realnim uzorcima i model sistemima, i

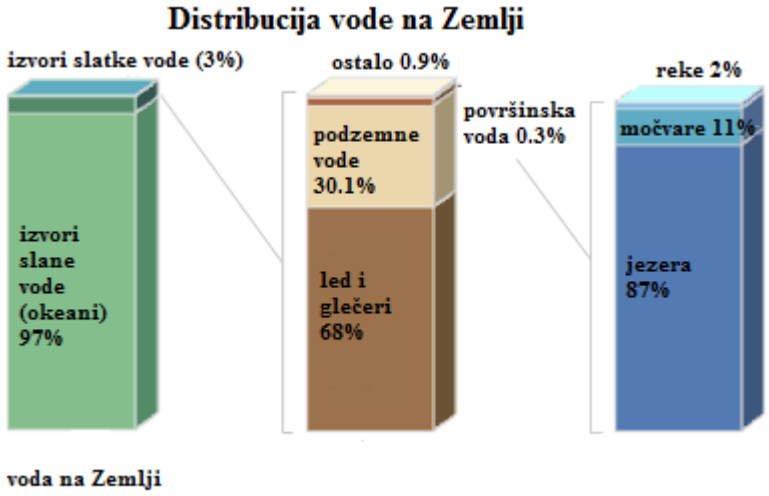
neophodno je ispitati uticaj vodenog matriksa na sam proces degradacije kako bi ona bila primenjiva za tretman realnih uzoraka vode. Zbog toga su svi degradacioni postupci ponovljeni sa realnim uzorkom dunavske vode u cilju poređena efikasnosti degradacije.

U eksperimentalnom delu radu su optimizovane HPLC metode za kvantifikaciju triketonskih herbicida, tj.za praćenje efikasnosti degradacije i HPLC-MS metode za identifikaciju degradacionih proizvoda. Efikasnost mineralizacije pesticida je određena preko HPK (hemijske potrošnje kiseonika) i TOC (ukupnog organskog ugljenika) vrednosti. Identifikacija degradacionih proizvoda je značajna zbog poznavanja specifičnih uslova koji mogu nastati u realnom efluentu, a takođe može pružiti informacije o mehanizmu degradacije.

U cilju proučavanja efekta degradacionih proizvoda triketonskih herbicida na životnu sredinu urađena je procena rizika toksičnosti tretiranih rastvora nakon svake degradacije pomoću test organizama *Artemia salina*.

2. OPŠTI DEO

Centralni deo globalnog ekosistema je hidrosfera koja pokriva oko 73% zemljine površine. Od toga se u okeanima nalazi 97% svetske vode, a preostalih 3% predstavlja izvore slatke vode. Ona se uglavnom nalazi u lednicima i glečerima (68%), oko 30% se nalazi u podzemnim vodama, a samo 0,9% su lako dostupne površinske vode (reke, močvare i jezera) (*Slika 1*). Voda je esencijalan medijum za sve forme života, pa stoga od njenog kvaliteta zavisi opstanak mnogih vrsta.



Slika 1: *Distibucija vode na Zemlji*

Izvori pijaće vode su nejednako distribuirani u svetu, i njihov kvalitet jako varira, u zavisnosti od hemijskih i mikrobioloških aspekata. (Gogate et al., 2004) Prema podacima Svetske zdravstvene organizacije (*eng. World Health Organization, WHO*)(Koch, 1993) zbog političkih, ekonomskih ili klimatskih razloga 40% svetske populacije ima problem sa manjkom pijaće vode, dok 25% populacije ima zdravstvene probleme povezane sa vodom za piće. (WHO, 2000) Globalna kriza zbog nedostatka pijaće vode se manifestuje svakodnevno, od internacionalnih agencija, preko vlada do pojedinaca. Za razliku od energetske krize koja se desila gotovo odjednom, tokom 2007. i rane 2008. godine kada je došlo do skoka cene nafte, problemi sa pijaćom vodom se polako ali neizbežno javljaju. Za fosilna goriva se mogu naći alternative, ali za vodu ne postoji alternativa. (Wilderer, 2011)

Izvori podzemnih i površinskih voda su pod uticajem antropogenih procesa (*Slika 2*). Industrijalizacija i povećano zagađenje koje ona donosi, je dovelo do zagađenja voda neorganskim i organskim zagađivačima. (Smith, Scott, 2002) Razvijene industrijske zemlje generišu velike količine otpadnih voda koje se ispuštaju u prirodne kanale i reke, i na taj način zagađuju pijaće vode. Iz ovih razloga proizilazi potreba za prečišćavanjem otpadnih voda, kao i vršenjem monitoringa voda kako bi se dostigao odgovarajući kvalitet. (EC Directive, 2000)

Velika količina pijaće vode se danas u svetu troši na poljoprivredne aktivnosti. Svake godine se u poljoprivredi potroši oko 4000 km^3 vode kako bi se obezbedila hrana za 7 milijardi ljudi. Iako je rast populacije poslednjih godina smanjen, do 2050. godine će svet naseljavati 9 milijardi ljudi. Drugi problem je taj što ljudi koji postaju bogatiji menjaju svoje navike u ishrani, sa žitarica prelaze na životinjske proizvode. Ista količina vode koje je bila dovoljna da obezbedi hranu za 10 ljudi koji ishranu baziraju na žitaricama je potrebna za jednu osobu koja ishranu bazira na životinjskim proizvodima. (Wilderer, 2011)

Slika 2: *Vodeni ekosistemi*

2.1 Polutanti u vodi

Da bi se definisali kriterijumi za kvalitet voda, moraju biti poznati svi mogući prirodni i antropogeni sastojci vode. Sastojci vode se mogu podeliti na nerastvorne i rastvorne. Nerastvorne materije se sastoje od taložnih komponenti (kao što su ostaci zemljišta, ostaci hrane, biljaka, ulje) i mikroorganizama koji su nađeni u vodama (fitoplankton, zooplankton, virusi, bakterije, gljive). (Vanloon, Duffy, 2000) Rastvorne materije se sastoje od organskih i neorganskih supstanci koje mogu biti biodegradabilne ili nebiodegradabilne. Čvrste komponente, tečnosti ili gasovi mogu graditi anjone i katjone (disocijacijom), metal-jonske komplekse ili rastvorne kovalentne vrste.

Sa razvojem analitičkih tehnika u vodama su otkriveni organski kontaminanti u količinama manjim od mg/L. (Reemtsma, Jekel, 2006; Kümmerer, 2008). Dostupnost tehnika kao što su tečna hromatografija kuplovana sa masenim spektrometrom LC-MS i LC-MS/MS je doprinela detekciji polarnih kontaminanata koji ranije nisu bili otkriveni.

Količina vode koja se zagađuje ovim hemikalijama je u konstantnom porastu. Većina njih se teško degradira i predstavlja veliki rizik po ljudsko zdravlje. Takođe, veliki broj ovih hemikalija je perzistentan, nebiodegradabilan a čak i toksičan po mikroorganizme. Stoga su fizičko-hemijski tretmani bolja alternativa od bioloških tretmana. (Tang, 2004)

Koncentracije organskih polutanata u vodi zavise pre svega od njihove rastvorljivosti na datoj temperaturi. Rastvorljivost organskih molekula u vodi zavisi od strukture i veličine molekula, kao i sledeća tri faktora: Van der Valsovih interakcija, vodoničnih veza i dipol-dipol interakcija. Zbog polarne prirode vode, u njoj se bolje rastvaraju polarni organski polutanti. Takođe, supstituenti imaju uticaj na rastvorljivost određene klase jedinjenja:

- prisustvo supstituentata kao što su hidroksil (-OH) ili amino (-NH_2) grupe će povećati rastorljivost u vodi zbog formiranja vodoničnih veza,
- halogeni supstituenti povećavaju zapreminu molekula, pa će smanjivati rastvorljivost u vodi,
- organske kiseline, amini, alkoholi, etri i ketoni imaju veću rastvorljivost u vodi od odgovarajućih nesupstituisanih derivata,
- sa porastom broja ugljenikovih atoma smanjuje se rastvorljivost u vodi,
- dvostruke veze imaju mali uticaj na rastvorljivost. (Tang, 2004)

Organski polutanti se mogu klasifikovati kao halogene/nehalogene isparljive organske komponente (*eng. Volatile Organic Compounds, VOC*) i halogene/nehalogene delimično isparljive organske komponente (*eng. Semivolatile Organic Compounds, SVOC*). (Tang, 2004)

Na internacionalnoj konvenciji POP-sova (*eng. Persistant Organic Pollutant*) maja 2001. godine u Stokholmu više od 90 zemalja je potpisalo globalni sporazum koji kontroliše uvoz, izvoz i odlaganje hemikalija koje se nalaze na ovoj listi. (van de Kraats, 2001) U POP-sove spadaju hloroorganske komponente, aldrin, dieldrin, endrin, hlordan, mireks, toksafen, heptahlor, heksahlorobenzen, DDT, polihlorovani bifenili, polihlorovani dibenzo-*p*-dioksini i polihlorovani dibenzofurani. (Schlottmann, Kreibich, 2001) Ova jedinjenja najčešće spadaju u klasu delimično isparljivih organskih komponenti i koriste se kao pesticidi. (Kempter, Jumar, 1983) POP-sovi su opasni zbog akumulacije u lancu ishrane, toksičnosti i distribucije širom sveta.

2.2 Pesticidi

Reč pesticid potiče od latinskih reči *pestis* što znači kuga i *cedere* što znači ubiti. Pesticidi su supstance ili mešavine supstanci koje su namenjene za prevenciju, uništavanje i odbijanje štetočina u usevima. Oni mogu biti hemijske supstance, biološki agensi (virusi, bakterije, gljive) i antimikrobni agensi koji se koriste za suzbijanje štetnih organizama. FAO (*eng. Food and Agriculture Organization*) je definisala pojam pesticida koji uključuje regulatore rasta biljaka, defolijante, sredstva za sušenje ili agense za razređivanje voća ili sprečavanje prevremenog opadanja voća. Štetočine se mogu svrstati u pet grupa: insekti, agensi koji izazivaju bolesti biljaka, korov, mekušci i kičmenjaci. (Milne, 1998) Pesticidi se mogu koristiti na usevima pre ili posle žetve. Posle žetve se koriste kako bi se namirnice zaštitile od propadanja tokom skladištenja i transporta.

Prema Zakonu o zaštiti bilja, Službenog glasnika RS, pod pesticidima se podrazumevaju proizvodi hemijskog ili biološkog porekla namenjeni za:

- sprečavanje, suzbijanje i uništavanje organizama štetnih za bilje, biljne proizvode i plodove, drvo i proizvode od drveta (u zatvorenom i otvorenom prostoru), kao i suzbijanje ili uništavanje nepoželjnih vrsta biljaka (korov, alge, mahovine i lišajevi);
- privlačenje i odbijanje štetnih insekata, ptica i sisara (atraktanti i repelenti);
- izazivanje ili remećenje normalnog ponašanja insekata (feromoni), osim feromonskih klopki koje se koriste za praćenje leta insekata;
- delovanje na životne procese biljaka različito od načina delovanja sredstava za prihranjivanje (regulatori razvoja i rasta biljaka);
- izazivanje prevremenog opadanja lišća (defolijanti);
- ubrzano sušenje lišća i drugih nadzemnih delova (desikanti);
- sprečavanje rasta biljaka (retardanti);
- sprečavanje klijanja merkantilnih biljnih delova, pojave zaperaka, preranog opadanja plodova, kao i proređivanje mladih plodova, lakšeg ubiranja plodova i alelopatskih efekata na biljku (alelopati);
- zaštitu biljnih proizvoda tokom skladištenja, koja se primenjuje posle žetve, odnosno berbe prehrambenih proizvoda biljnog porekla;
- poboljšanje delovanja pesticida (sinergisti, protektanti, ađuvanti i drugi).

Pod pesticidima, podrazumevaju se i mikroorganizmi (bakterije, gljive i virusi), predatori i parazitoidi, toksini mikrobiološkog, biljnog ili životinjskog porekla, koji se koriste za suzbijanje štetnih organizama.

Sa porastom populacije potreba za hranom i poljoprivrednom aktivnošću postaje sve veća, a korišćenje pesticida u cilju dobijanja većih prinosa će biti aktivno i u budućnosti. Negativna strana korišćenja pesticida je potencijalna toksičnost za ljude i životinje. Prema Stokholmskoj konvenciji, devet od dvanaest najopasnijnih i najperzistentnijih organskih hemikalija su pesticidi. (Gilden et al., 2010) Stoga ispuštanje pesticida u životnu sredinu predstavlja jedan od velikih problema. U otpadnim vodama koncentracije pesticida mogu biti u mg/L, dok površinske i podzemne vode sadrže μg/L. (Goldstein et al., 1993)

Pesticidi osim direktne aplikacije dospevaju u životnu sredinu:

- ispiranjem rezervoara za apliciranje, prosipanjem ostataka iz originalne ambalaže,
- nepravilnim odlaganjem kontejnera,
- curenjem tokom mešanja koncentrata ili sipanja u opremu za apliciranje.

Kada dodju u životnu sredinu pesticidi se mogu prenositi preko vazduha (vetar, vazdušne struje), vode (oticanje ili curenje), objekata, biljaka ili životinja (uključujući i ljude) koje se nalaze na tretiranom području. (Milne, 1998) Naročita opasnost je dospevanje pesticida u podzemne vode koje služe kao izvori vode za piće. Ponašanje pesticida i njegovo kretanje kroz životnu sredinu će zavisiti od njihove rastvorljivosti, adsorpcije (za čestice zemljišta) i perzistentnosti.

Formulacije pesticida sadrže specifičnu komponentu koja ispoljava pesticidnu aktivnost. To je aktivna komponenta pesticida, a preparati često mogu imati više od jedne aktivne materije. Danas je u svetu registrovan veliki broj pesticida i aktivnih komponenti. (Kolpin et al., 1998) Aktivnim komponentama se daju hemijska imena koja su direktno povezana sa njihovim hemijskim sastavom. (Milne, 1998)

Postoji više načina podele pesticida. Pesticidi se mogu klasifikovati prema:

1) *ciljnom organizmu,*
2) *hemijskoj strukturi i*
3) *fizičkom stanju.*

Prema *ciljnom organizmu* prema kome ispoljavaju svoje dejstvo pesticidi se dele u sledeće grupe:

- herbicidi (*koriste se za suzbijanje korova*),
- insekticidi (*za suzbijanje insekata, larvi i jaja*),
- algicidi (*za suzbijanje algi*),
- avicidi (*za suzbijanje ptica*),
- baktericidi (*za suzbijanje bakterija*),
- fungicidi (*za suzbijanje gljivica*),
- miticidi ili akaricidi (*za suzbijanje grinja*),
- limacidi (*za suzbijanje puževa*),
- rodenticidi (*za suzbijanje glodara*),
- virucidi (*za suzbijanje virusa*),
- nematocidi (*za suzbijanje nematoda*).

Konvencionalni biološki tretmani remedijacije vode nisu dovoljni za kompletno uklanjanje pesticida iz voda, što je dovelo do detekcije ovih komponenata u površinskim i podzemnim vodama u svetu.Stoga se moraju razvijati efektivnije metode za njihovo uklanjanje. (Bonnet et al., 2008)

2.3 Toksičnost

Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim-Paracelsus (1493–1541), često pominjan kao otac toksikologije, je rekao: „Svaka supstanca je otrov. Prava doza razlikuje otrov od leka.“ Prateći ovaj princip zdravstveni rizici su opisani tipom toksičnosti i uslovima izlaganja pod kojim je došlo do ovih efekata. Zbog etičkih razloga procene toksičnosti pesticida se baziraju na eksperimentima na laboratorijskim životinjama. Baze podataka uključuju toksičnost na sve organe i sisteme prilikom različitih perioda izlaganja. (Wheeler, 2002; Krämer, Schirmer, 2007)

Postoji dva načina ispoljavanja toksičnosti:

1) *Akutni efekat,* koji se ispoljava brzo nakon kontakta sa pesticidom. Ovaj efekat će zavisiti od vremena izlaganja, toksičnosti pesticida i načina aplikacije, tj. kontakta sa orgnizmom.

2) *Hronični efekat*, sa druge strane se javlja kada je organizam više puta izložen manjim i nesmrtonosnim dozama. (Milne, 1998)

Da bi se neki pesticid registrovao neophodne su studije akutne toksičnosti koje uključuju oralnu toksičnost, inhalacionu toksičnost, dermalnu toksičnost, iritacije kože i očiju, i osetljivost kože (alergijske reakcije). Pri klasifikaciji preparata moraju se razmotriti glavni parametri, a to su biorazgradivost i toksičnost za vodene organizme (ribe, alge, bakterije, *Daphnie* (*Artemie*)). Doza pesticida koja ubija 50% test-populacije LD_{50} (*eng. lethal dose*) i koncentracija LC_{50} (*eng. lethal concentration*) se određuju specifičnim toksikološkim studijama. Prema ovim vrednostima se pesticidi i njihovi produkti klasifikuju u odgovarajuće kategorije toksičnosti (*Tabela 1*). Na primer, ako pesticid ima oralni LD_{50} od 10 mg/kg klasifikovan je u kategoriju I (najveća toksičnost) iako su recimo kategorije za inhalaciju i izlaganje putem kože recimo veće (manja toksičnost). (Wheeler, 2002; Krämer, 2007)

Svi oksidacioni tretmani voda koje sadrže pesticide imaju glavni zadatak smanjenje toksičnosti i povećanje biorazgradivosti.

Tabela 1: *Kategorije toksičnosti za pesticide*

studija toksičnosti	kategorija toksičnosti			
	I (veoma toksično)	II (toksično)	III	IV
oralno LD_{50}	≤ 50 mg/kg	50 - 500 mg/kg	500 - 5000 mg/kg	> 5 g/kg
inhalacija[a] LD_{50}	≤ 0.05 mg/L	0.05 - 0.5 mg/L	0.5 - 2 mg/L	> 2 mg/L
dermalno LD_{50}	≤ 0.2 g/kg	0.2 - 2 g/kg	2 - 5 g/kg	> 5 g/kg
iritacija očiju				
nagrizajuće	nepovratno	-	-	-
iritacija rožnjače	≥ 21 dan	8 - 21 dan	≤ 7 dana	≤ 24 h
iritacija kože[b]	nagrizajuće	ozbiljna	umerena	blaga
		oznaka opasnosti[c]		
	opasnost otrov[d]	*upozorenje*	*oprez*	*oprez*

[a] za 4 h izlaganje

[b] zapaženo nakon 72 h

[c] bazirano na najvišoj kategoriji za 5 studija

[d] bazirano na najvišoj kategoriji za oralnu, inhalaciju i kožnu toksičnost (USEPA, 2001)

2.4 Herbicidi

Herbicidi su supstance koje se koriste za suzbijanje neželjenih biljaka, tj. korova u usevima. Korov smanjuje prinos, povećava cenu poljoprivredne proizvodnje i može smanjiti kvalitet useva. Ideja o kontrolisanju korova pomoću hemijskih supstanci nije nova, stara je više od veka. Herbicidi su efektivnije i jeftinije rešenje za uklanjanje korova od mehaničke kultivacije. Zajedno sa veštačkim đubrivima, herbicidi su napravili izuzetan doprinos u poljoprivredi. (Milne, 1998)

Herbicidi se mogu klasifikovati prema:

1) *načinu delovanja,*
2) *načinu primene,*
3) *mehanizmu delovanja i*
4) *hemijskoj strukturi.*

1) Herbicidi se prema *načinu delovanja* mogu podeliti na kontaktne i sistemske. Kontaktni herbicidi uništavanju samo biljno tkivo koje je u direktnom kontaktu sa njima i generalno najbrže deluju. Sistemski herbicidi ulaze u biljku putem listova i idu do korena ili ulaze preko tla i idu do listova. Sistemski herbicidi deluju sporije ali su efikasniji od kontaktnih. Oni su naročito efikasni protiv višegodišnjih korova zato što dospevaju do svih delova biljke koji su teško dostupni (duboko korenje). (Milne, 1998)

2) Prema *načinu primene* se dele na zemljišne i folijarne. Kod prvih se tretira zemljište a herbicid dolazi do biljke putem korena. Ovi herbicidi se mogu koristiti pre sejanja, pre klijanja ili posle klijanja. Folijarni herbicidi se koriste za tretiranje lista biljke.

3) Prema *mehanizmu delovanja* herbicidi se dele na:

- inhibitore enzima acetil koenzimA - karboksilaze (*ACCase*) koji učestvuje u metaboličkom putu sinteze lipida, tj. utiče na stvaranje ćelijske membrane kod biljaka,
- inhibitore enzima acetolaktat - sintetaze (*ALS*) koji učestvuje u prvom koraku u sintezi račvastih amino-kiselina,
- inhibitore enzima enolpiruvilšikimat-3-fosfat sintetaze (*EPSPS*), koji učestvuje u sintezi amino-kiselina kao što su triptofan, fenilalanin i tirozin,
- sintetičke analoge hormona (pr. hormon auksin koji reguliše rast biljaka i njegov sintetički analog koji je započeo eru organskih herbicida),

- inhibitore fotosistema II koji redukuju struju elektrona sa vode do NADPH2+.

4) Herbicidi se prema *hemijskoj strukturi* mogu podeliti u sledeće grupe:

- amidi (anilidi, sulfonamidi, tioamidi),
- antibiotici,
- aromatične kiseline (benzoeva, ftalna, pikolinska, hinolinkarboksilna),
- arsenični,
- benzoilcikloheksandioni,
- benzofuranil-alkilsulfonati,
- benzotiazoli,
- karbamati,
- karbonili,
- cikloheksenoksimi,
- ciklopropilizoksazoli,
- dikarboksimidi,
- dinitroanilini,
- dinitrofenoli,
- difeniletri (dinitrofeniletri),
- ditiokarbamati,
- halogenovani alifatični,
- imidazolinoni,
- neorganski,
- nitrilni,
- organofosforni,
- oksadiazoloni,
- oksazoli,
- fenoksi (fenoksiacetalna, fenoksibutanska, fenoksipropionska),
- fenilendiamini,
- pirazoli (benzoilpirazoli, fenilpirazoli),
- piridazini,
- piridazinoni,
- piridini,
- pirimidindiamini,

- kvaternerni amonijum,
- tiokarbamati,
- tiokarbonati,
- tiouree,
- triazini (hlorotriazini, fluoroalkiltriazini, metoksitriazini, metiltiotriazini),
- triazinoni,
- triazoli,
- triazoloni,
- triazolopirimidini,
- uracili,
- uree (feniluree, sulfoniluree, tiadiazoliluree),
- neklasifikovani. (Zakon o zaštiti bilja, 2005)

Treba takođe napomenuti da herbicidi mogu biti selektivni i neselektivni. Selektivni herbicidi ubijaju samo ciljane biljke, tj.korov a usev ostavljaju relativno neoštećenim. Neselektivni (totalni) herbicidi uništavaju sve biljke, koriste se za čišćenje industrijskih zona, železnice, parkinga, puteva.

Herbicidi predstavljaju ekološku pretnju zbog toga što imaju specifične fiziološke efekte na ljude i životinje. Za neke herbicide je poznato da imaju mutagena, karcinogena ili teratogena dejstva. (Wu et al., 2008; Tong et al., 2011; Zhan et al., 2008; Khan, Jung, 2008)

2.4.1 Herbicidi triketonske grupe

Herbicidi ove grupe ispoljavaju dejstvo inhibicijom enzima 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenaze (HPPD).

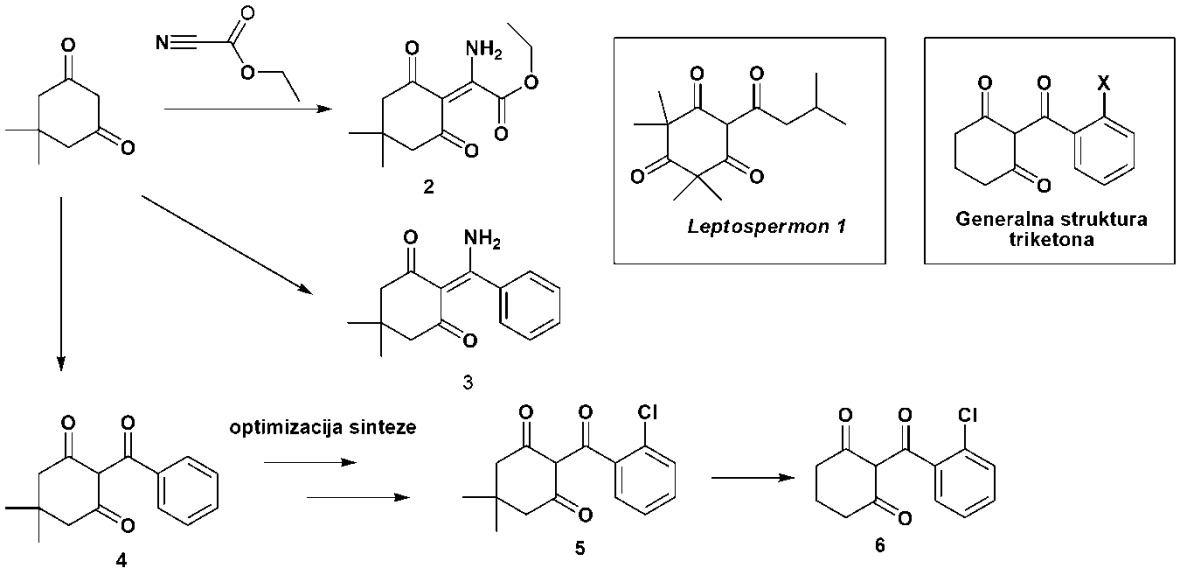
2.4.1.1 Otkriće triketonskih herbicida

U Zapadnom istraživačkom centru (*eng. Western Research Centre*) u Kaliforniji 1977. godine su naučnici Stauffer-a (bivše kompanije Syngente) otkrili da samo nekoliko biljaka uspeva da raste ispod biljke *Callistemon citrinus* (*Slika 3*). *Callistemon citrinus* raste između 1 i 3 metara, ima listove koji su dužine 3 do 7 cm i širine 5 do 8 mm.

Detaljnom analizom zemljišta na kome je rasla biljka su utvrdili da ona sadrži fitotoksin – leptospermon. (Mitchel, 2001) Ovaj fitotoksin je takođe izolovan iz isparljivih ulja australijskih *myrtacious* biljaka. (Krämer, Schirmer, 2007)

Slika 3: *Callistemon citrinus*

Čisti uzorci leptospermona (*Slika 4*) su u kontaktu sa biljkama dovodili do njihovog beljenja, doduše u visokim koncentracijama (5 kg/ha). Ova herbicidna aktivnost je patentirana 1980. godine. (Krämer, Schirmer, 2007) Nezavisno od ovog istraživanja, 1982. godine naučnici iste kompanije su radili na projektu pripremanja novih inhibitora acetil-CoA karboksilaze koji su bili bazirani na tipičnoj cikloheksandionskoj strukturi. Prva ciljana komponenta (2) na *Slici 4* je pokazala herbicidnu aktivnost, pa je pokušana sinteza njenog fenilnog analoga na isti način. Ovo nije dovelo do očekivanog produkta (3), ali je dovelo do otkrića triketona (4). Otkrivena komponenta je bila lišena herbicidne aktivnosti, ali se ispitivanjima otkrilo da se ponaša kao protivotrov za tiokarbamatne herbicide kod soje. Daljom optimizacijom sinteze je dobijeno jedinjenje (5) sa *orto*-hloro supstituentom koje je pokazalo prihvatljivu herbicidnu aktivnost. Takođe, ovo jedinjenje je pokazalo simptome beljenja, primećene kod leptospermona (1). (Lee et al., 1988) Dalja optimizacija je pokazala da uklanjanje metil grupa sa položaja 5 na cikloheksadionu (6) dovodi do značajnog povećanja herbicidne aktivnosti prema širokom opsegu trava, sa dobrom tolerancijom prema kukuruzu, kada se upotrebi u dozama od 2 kg/ha. Prvi patent je podnešen (Krämer, Schirmer, 2007) i zvanično je otkrivena benzoilcikloheksandionska, odnosno triketonska grupa herbicida.

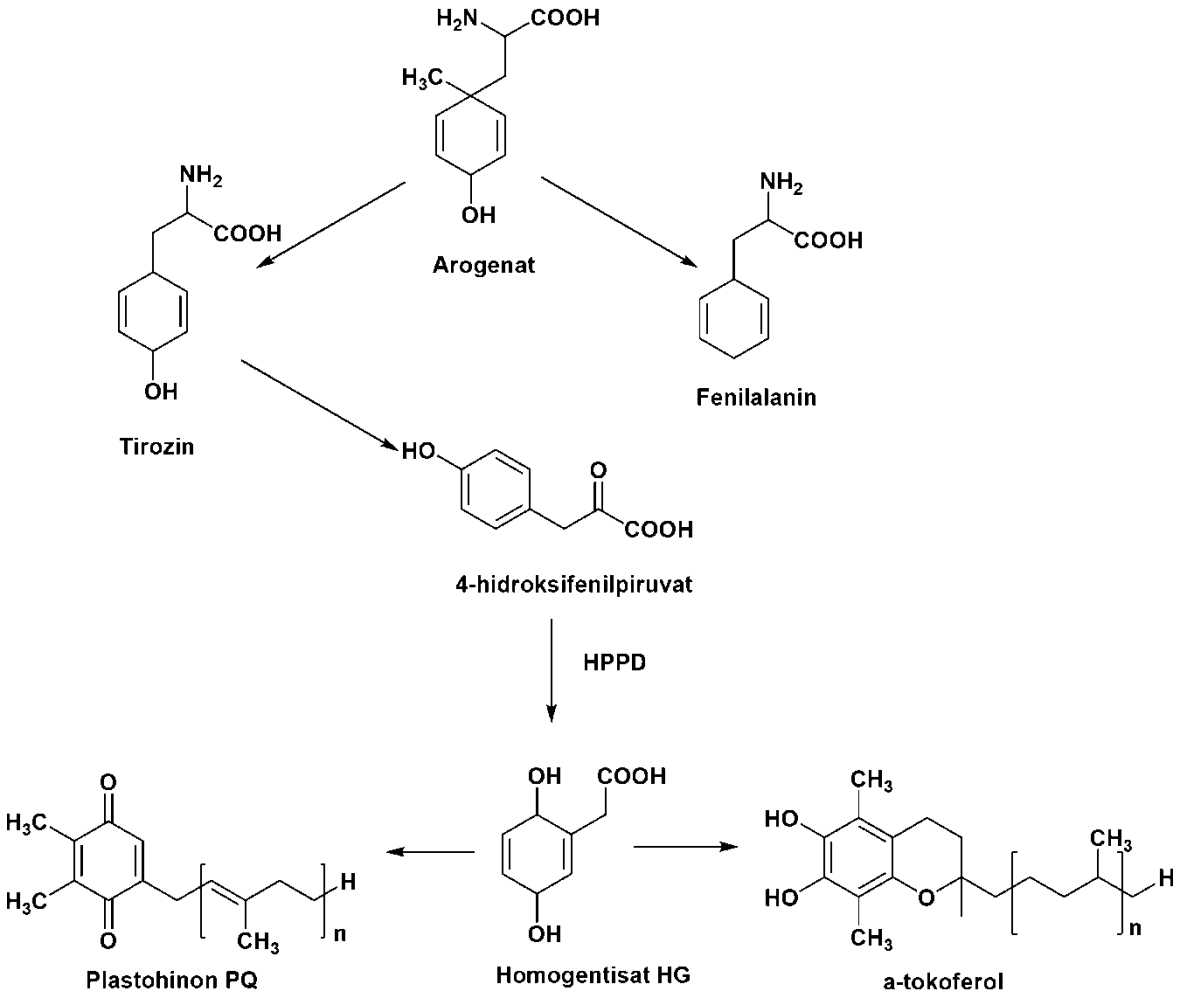


Slika 4: *Otrkiće triketonskih herbicida*

2.4.1.2 Mehanizam delovanja

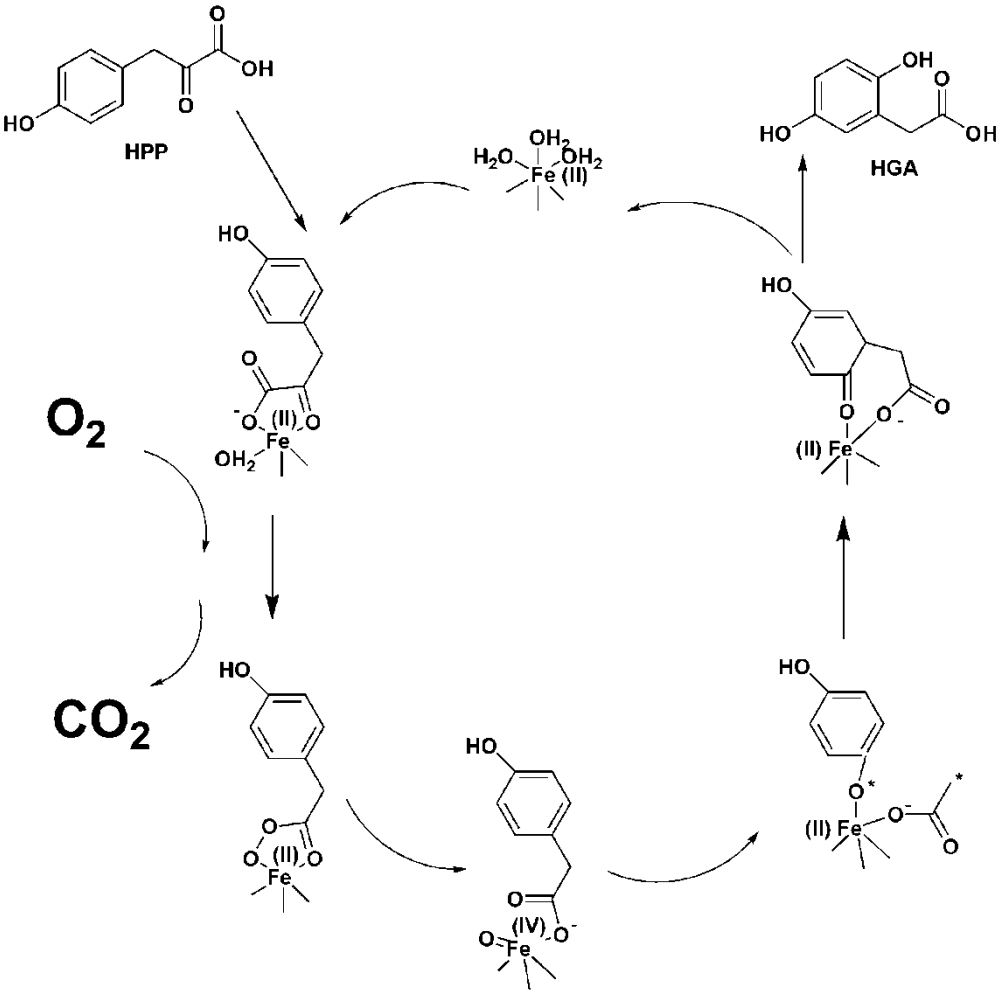
Triketonski herbicidi deluju inhibicijom enzima 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenaze (HPPD). Dioksigenaze su enzimi koji katalizuju vezivanje molekula kiseonika za supstrat putem različitih reakcija. One imaju glavnu ulogu u degradaciji aromatičnih komponenti.

HPPD je deo metabolizma biosinteze karotenoida kod biljaka, u kojoj se tirozin konvertuje do plastohinona i *a*-tokoferola (*Slika 5*). (Mitchel et al., 2001)



Slika 5: *Biosinteza plastohinona i a-tokoferola iz tirozina*

Supstrat za HPPD je 4-hidroksifenilpiruvat (HPP). Reakcija koju katalizuje HPPD uključuje oksidativnu dekarboksilaciju 4-hidroksifenilpiruvata (HPP), hidroksilaciju aromatičnog prstena i 1,2 migraciju karboksimetilenske grupe. Bočni piruvil lanac je dekarboksilovan do karboksimetilenske grupe, koja migrira do susednog ugljenika fenilnog prstena, dok je prsten hidroksilovan. Tokom oksidativne dekarboksilacije bočnog piruvil lanca nastaju dva elektrona, a još dva nastaju iz fenilnog prstena. Oni se koriste za redukciju kiseonika. (Krämer, Schirmer, 2007)



Slika 6: *Reakcija koju katalizuje HPPD*

HPPD u svom aktivnom mestu sadrži Fe(II) koje je koordinisano sa dva molekula histidina i karboksilatnom grupom (*Slika 6*). (Moran, 2005) HPP se prvo vezuje za Fe(II), a CO_2 je prvi produkt koji se oslobađa. HPP sa HPPD gradi inicijalni enzim-Fe-HPP kompleks. (Neidig et al., 2007) Inhibitori se na analogni način vezuju za HPPD. (Brownlee et al., 2004) Nastali kompleksi Fe(II) i inhibitora su veoma stabilni i nereaktivni prema kiseoniku. (Moran, 2005)

Triketonski herbicidi ispoljavaju svoju aktivnost imitiranjem keto grupe 4-hidroksifenilpiruvata (HPP) koji je supstrat za HPPD, kompetitivno se vezuju za gvožđe koje se nalazi u aktivnom mestu enzima HPPD i na taj način ga inhibiraju. (Michaely, Kraatz, 1983)

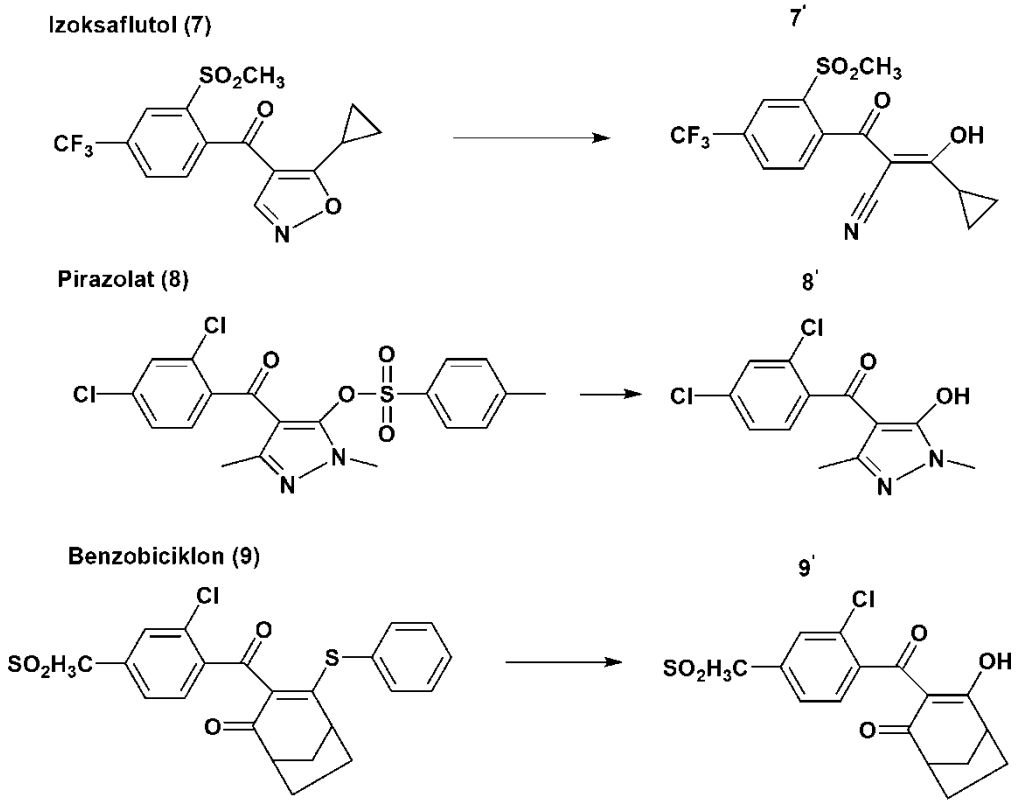
Ključ za otkrivanje mehanizma delovanja triketona su bile studije koje su pokazale da pacovi hranjeni eksperimentalnim triketonskim herbicidima imaju povećane nivoe

tirozina i 4-hidroksifenilpiruvata (HPP) u krvi. Iz toga se zaključilo da postoji blokada u kataboličkoj degradaciji tirozina. Daljim istraživanjem se došlo do zaključka da su triketonski herbicidi inhibitori HPPD koji katalizuje oksidativnu dekarboksilaciju i premeštanje HPP do homogentisata (HG) (*Slika 5*). Kod biljaka je HG važan intermedijer u biosintezi plastohinona i tokoferola.

Tokoferoli su antioksidanti, imaju ulogu u transportu elektrona između fotosistema II i fotosistema I, a takođe su i kofaktori u biosintezi karotenoida, koji su zaslužni za boju biljaka. Triketonski herbicidi inhibiraju HPPD, pa samim tim ne dolazi do produkcije ni HG, ni tokoferola koji su odgovorni za boju biljaka. Zbog toga triketonski herbicidi izazivaju beljenje biljaka. (Ellis et al., 1995)

Herbicidni efekat HPPD-inhibitorskih triketona najviše potiče od smanjenja količine plastohinona (PQ). Plastohinon je esencijalni elektron akceptor u biosintezi karotenoida. Nastaje iz homogentisata (*Slika 5*). U biljkama tretiranim triketonskim herbicidima dolazi do smanjenja PQ. Glavna uloga karotenoida je u fotosintezi gde vezuju visoko energetska stanja hlorofila, koja bi inače generisala atomski kiseonik. Smanjenje količine karotenoida usled dejstva herbicida, zajedno sa generisanim atomskim kiseonikom koji oštećuje strukturu lipida i proteina, dovodi do raspadanja fotosintetičkog kompleksa i oslobađanja slobodnog hlorofila. Slobodni hlorofil je fotodestruktivan i generiše atomski kiseonik, koji vremenom dovodi do destrukcije pigmenata lišća i karakterističnog beljenja, koje je praćenom nekrozom i smrću. (Kim et al., 2002)

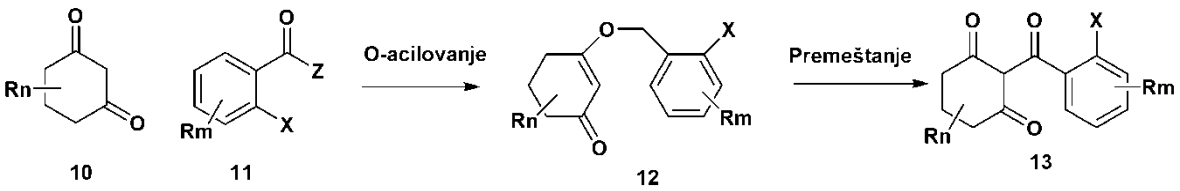
Triketonski herbicidi nisu jedini koji imaju ovakav način delovanja. Pokazalo se da na isti način deluju strukturno različiti heterocikli, kao što su izoksaflutol (7, BALANCE® i MERLIN®) pirazolati (8, SANBIRD®), i benzobiciklon (9, SHOWACE®) koji takođe izazivaju beljenje tretiranih biljaka (*Slika 7*). Zajednička karakteristika ovih herbicida nakon aktivacije do metabolita (7') (Pallet et al., 2001), (8') (Matsumoto et al., 2002) i (9') (Sekino et al., 2001) je prisustvo kisele 1,3-dikarbonil grupe koja je prisutna i kod triketona (*Slika 7*).



Slika 7: *Komercijalni herbicidi koji inhibiraju enzim HPPD*

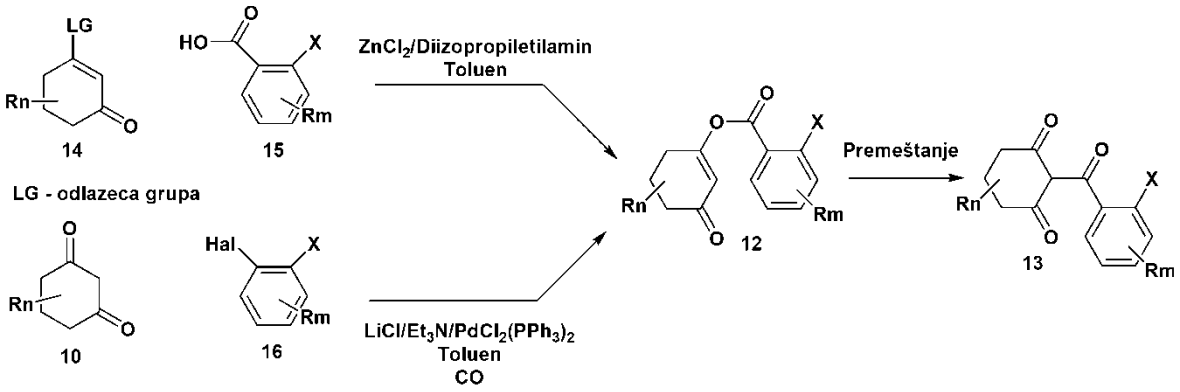
2.4.1.3 Sinteza triketona

Većina triketonskih herbicida (13) je sintetisana O-acilovanjem cikličnog 1,3-diona (10) sa aktiviranom arilnom kiselinom (11) (*Slika 8*). Zatim u prisustvu katalizatora kod O-acil derivata (12) dolazi do O-C premeštanja. O-acilovanje se može vršiti dodatkom hlorida u prisustvu baze, ali i drugih agenasa kao što su dicikloheksilkarbodiimid (Willms et al., 2001), N-metil-2-hloropiridiniumjodid (Zhang et al., 2001) i 2-hloro-1,3-dimetilimidazolinium hlorid (Isobe et al., 1999). Katalizatori koji se koriste za premeštanje su cijanid (Chin et al., 1998); aluminijum-hlorid (Akhrem et al., 1978); 1,2,4-triazol (Brown et al., 1999); kalijum-fluorid (Wojtkowski, 2003) i azidi (Coppola, 2001). Postoji izveštaj o direktnom C-acilovanju (10) sa aroil-hloridom (11, Z-Cl) korišćenjem kalijum-karbonata u acetonitrilu (Brown et al., 1996). Alternativno se triketoni mogu dobiti direktnim acilovanjem komponente 10 sa odgovarajućom količinom benzoil-cijanida (11, Z-CN) (Inoue et al., 1993; Michaely, Kraatz, 1988).



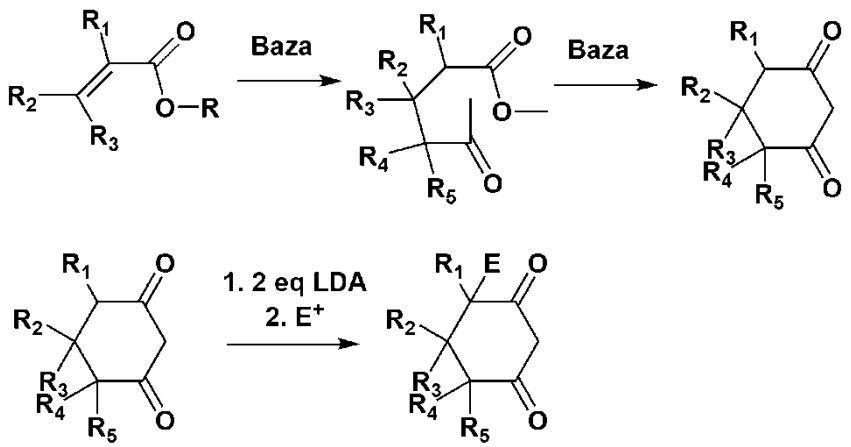
Slika 8: *Sinteza triketona*

Druge sinteze koje se koriste za dobijanje triketona uključuju aktiviranje dionskog dela molekula (kako bi se dobio produkt 14) i kuplovanje sa aroil-kiselinom (15) u prisustvu Luisove kiseline kao katalizatora (Jackson et al., 2005) praćeno O-acilovanjem ili paladijum-katalizovanom karbonilacijom aroil-halida (16) u prisustvu diona (10) (Kudis et al., 2002) i daljim preuređenjem O-acilovanog produkta (12) do triketona (13) (*Slika 9*).

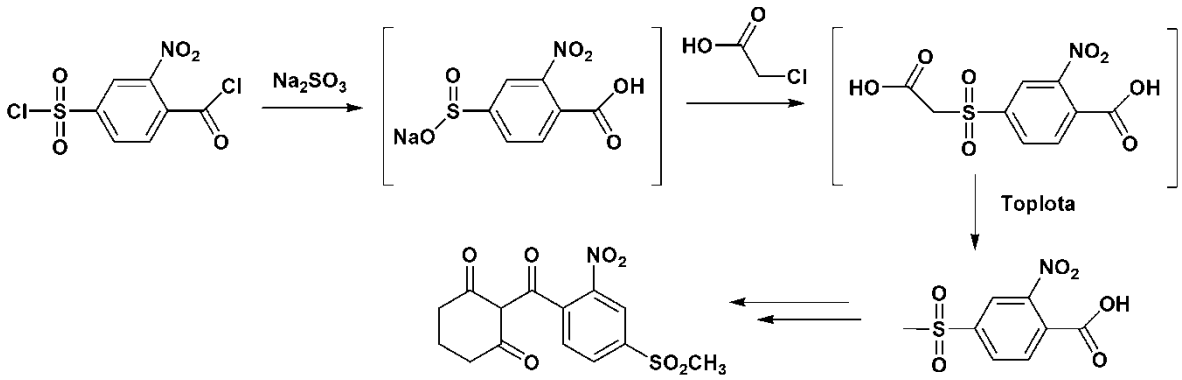


Slika 9: *Druge sinteze triketona*

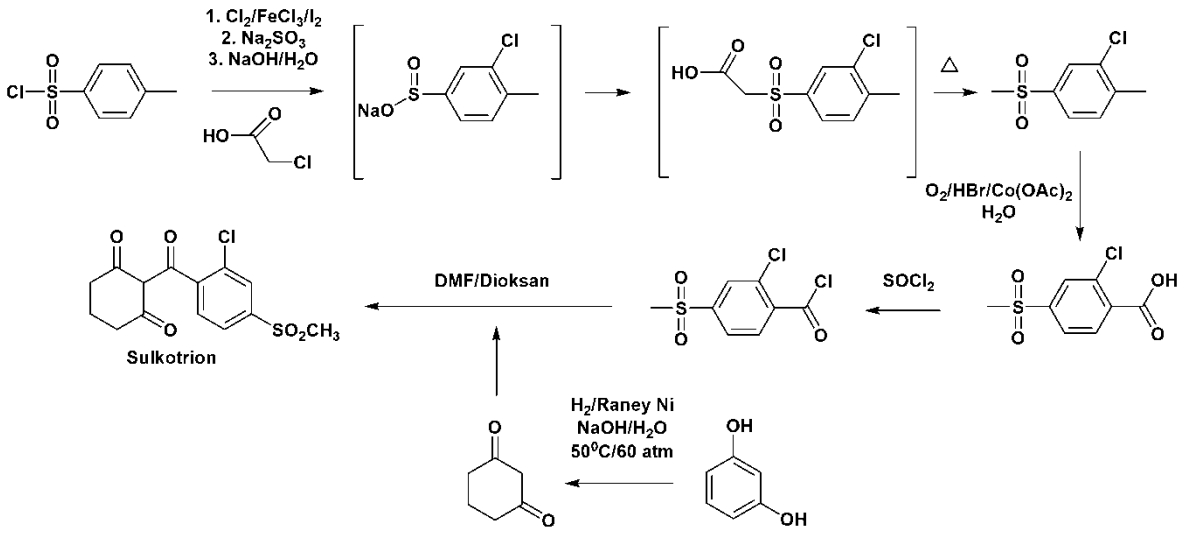
Cikloheksandion sa različitim supstituentima se može sintetisati na dva načina koja su prikazana na *Slici 10* (Anderson et al., 1999; Berry et al., 1986; Rubinov et al., 1999). Sinteza benzoil dela je mnogo specifičnija i posebne šeme sinteze su razvijene za komercijalizovane komponente. Na *Slici 11* je prikazana sinteza mezotriona, a na *Slici 12* sinteza sulkotriona.



Slika 10: *Sinteza cikloheksandiona sa različitim supstituentima*



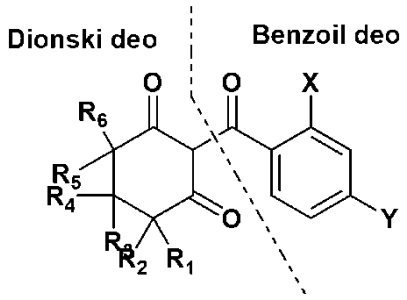
Slika 11: *Sinteza mezotriona*



Slika 12: *Sinteza sulkotriona*

2.4.1.4 Odnos struktura - aktivnost

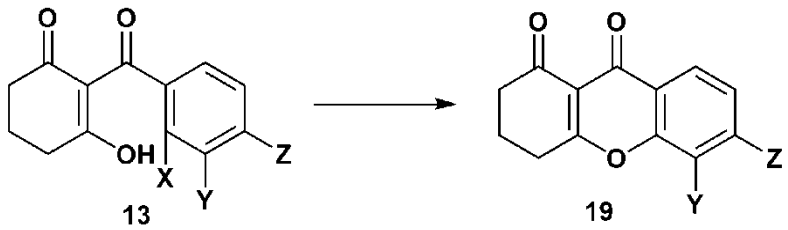
Struktura triketonskih herbicida može biti podeljena na dva dela: benzoil deo i dionski deo (*Slika 13*). Svaki od ova dva dela se može posmatrati odvojeno zato što imaju različite uloge u herbicidnoj aktivnosti (Mitchell et al., 1999). U *Tabeli 2* su prikazana fizičko-hemijska svojstva i toksikologija mezotriona i sulkotriona.



Slika 13: *Struktura triketonskih herbicida*

Uočena je veza između pKa vrednosti i herbicidne aktivnosti, sa tim što je pKa <6 neophodna za aktivnost. pKa utiče na vezivanje za gvožđe u aktivnom mestu enzima HPPD ali i na transport i translokaciju u biljci. Kako na pKa vrednost utiču supstituenti na aromatičnom prstenu, neophodno je da oni smanjuju elektronsku gustinu i pKa vrednost kako bi se dobila veća herbicidna aktivnost. Kao supstituenti u *orto* položaju se favorizuju male elektron-privlačne grupe kao što su $–NO_2$, -Cl i $–CF_3$. (Lee et al., 1988; Lee et al., 2001) U *para* položaju se takođe favorizuju elektron-privlačne grupe, naročito halo, haloalkil i alkilsulfonil sa ograničenjima što se tiče veličine grupe. (Lee et al., 1988)

U *meta* položaju, problem koji dovodi do smanjenja aktivnosti je interakcija elektron-privlačne grupe iz *meta* položaja sa odlazećom grupom u položaju 2 na cikloheksadionu ($–NO_2$, -Cl) koja može dovesti do nastajanja dihidroksantenona (19) sa mnogo manjom herbicidnom aktivnošću (*Slika 14*). (Lee et al., 1988)

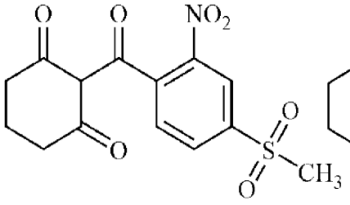
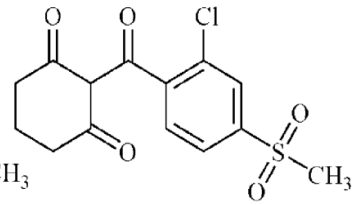


Slika 14: *Nastajanje dihidroksantenona*

Postoji dva načina za rešavanje ovog problema. Prvi je korišćenje *meta* supstituenta koji su elektron-donori, kao što su alkoksi ili tioalkil koji bi ometali formiranje dihidroksantenona. Drugi način je korišćenje male stabilne grupe u *orto* položaju, kao što je metil grupa, a u položajima 3 i 4 supstituente koji čine prsten ukupno elektron deficitarnim.

Cilj dodavanja supstituenata na dionski deo je blokiranje metabolizma biljaka. (Lee et al., 2001; Tarr, 2000) Ovo doprinosi većoj herbicidnoj aktivnosti zbog toga što je biljkama teže da izbace molekul herbicida iz sistema. Studije na model jedinjenjima pokazuju da izbacivanje triketona iz biljaka uključuje hidroksilaciju na poziciji 4 cikloheksadiona (ako je ova pozicija blokirana onda se hidroksilacija vrši na hemijski ekvivalentnoj poziciji 6) i hidrolitičko raskidanje veze sa benzoil grupom. Pokazalo se da stavljanje dve metil grupe na poziciji 4 cikloheksandiona usporava ovaj proces, u poređenju sa nesuptituisanim cikloheksandionom. Sa druge strane blokiranje metabolizma biljaka ima negativne strane: selektivnost za kukuruz se povećava, dok se perzistentnost u zemljištu smanjuje. (Lee et al., 2001)

Tabela 2: *Fizičko-hemijske osobine i toksikologija sulkotriona i mezotriona*

Komponenta	Mezotrion	Sulkotrion
Struktura		
Preparati	CALLISTO® CAMIX® CALARIS® LEXAR® LUMAX®	MIKADO®
Tačka topljenja (^{0}C)	165	139
Napon isparavanja	$5{,}69 \cdot 10^{-3}$ (20^0C)	$5 \cdot 10^{-3}$ (25^0C)
K_{ow} log P	0,11	<0
Rastvorljivost u vodi (*mg/L*)	15 (25^0C); 2,2 (20^0C) (pH 4,8)	165 (25^0C)
Stabilnost u vodi	stabilan	stabilan
pK_a	3,12	3,13
Toksičnost miševi (oralno) LD_{50} (mg/kg)	>5000	>5000
ptice (ishrana) LC_{50} (mg/kg)	>2000	>5620
ribe LC_{50} (96h) (mg/L)	>120	227
alge	EC_{50} (72h) *S. Capricornutum* 4,5 mg/L	EC_{50} (96h) *S. Capricornutum* 1,2 mg/L
pčele LD_{50}	>9	>200
K_{oc}	19 (pH 7,7) 387 (pH 4,6)	44 (visok pH) 940 (nizak pH)

2.4.1.5 Komercijalizacija triketonskih herbicida

Prvi triketonski herbicid koji je komercijalizovan je bio sulkotrion. Oktriven je od strane Stauffer-a (kompanija u sklopu Syngente) i registrovan za upotrebu 1993. godine. (Beraud et al., 1993) Preparat je u Evropi prodavan pod imenom MIKADO®. Godine 2001. je Syngenta prodala Bayeru kako bi zadovoljila uslove evropske komisije u vezi sa spajanjem Novartis Agribusiness i Zeneca Agrochemicals. Sulkotrion se koristi u usevima kukuruza, nakon klijanja, protiv širokolisnog korova i trava (*Digitaria sanguinalis, Echinochloa crusgalli, Panicum miliaceum*) u koncentracijama 300 - 450 g/ha. Sulkotrion se apsorbuje preko lišća i korena.

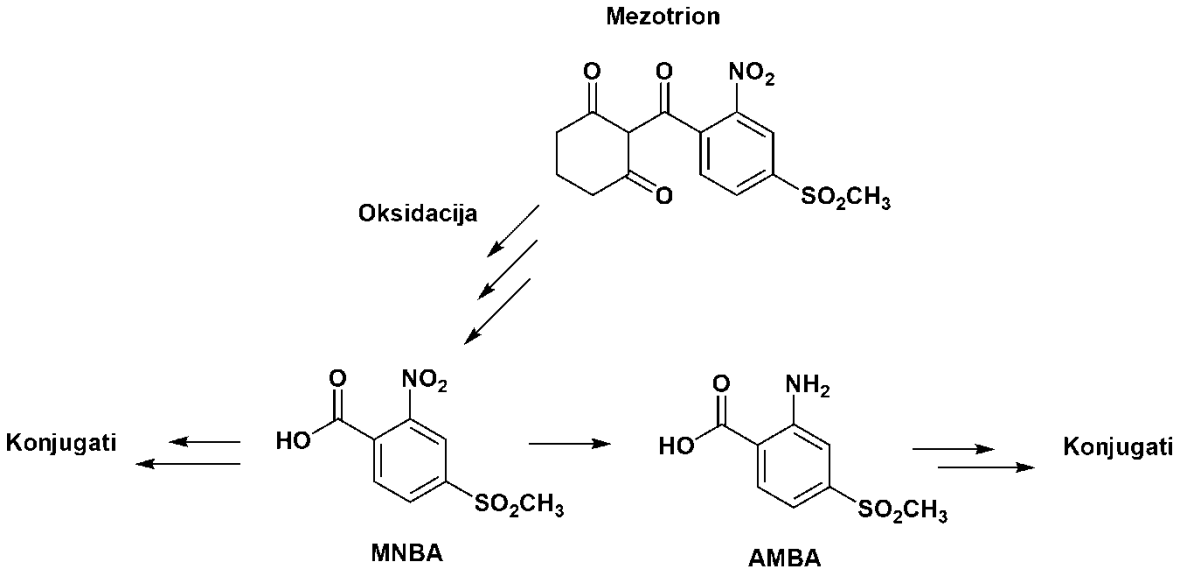
Mezotrion je triketonski herbicid druge generacije koji je razvijen od strane kompanije Zeneca (danas Syngenta). Na tržištu se nalazi kao aktivna materija u preparatu CALLISTO® (*Slika 15*). Mezotrion je dostupan na tržištu u preparatima gde sem njega postoje i aktivne supstance drugih herbicida. Najznačajniji ovakvi preparati su LEXAR® i LUMAX® (mešavine mezotriona, S-metalohlora i atrazina, ili terbutilazina u zemljama gde je atrazin zabranjen), CAMIX® (mezotrion i S-metalohlor), i CALARIS® (mezotrion i terbutilazin). Mešavine mezotriona sa inhibitorima fotosistema II kao što su atrazin i terbutilazin imaju sinergističko dejstvo. (Lake, Purnell, 1995)

Mezotrion se koristi pre i nakon klijanja, za kontrolu širokolisnih trava (*Xanthium strumarium*, *Abutilon theophrasti*, *Ambrosia trifida*, *Chenopodium*, *Amaranthus* i *Polygonum sp.*) i korova (*Digitaria*, *Echinochloa sp.*) koje su značajni u Evropskoj proizvodnji kukuruza. Tipične koncentracije mezotriona koje se koriste su 70 – 150 g/ha pre klijanja, i 100 – 225 g/ha kada se koristi nakon klijanja. (Mitchell et al., 2001)

Što se tiče prodaje, mezotrion je zabeležio veliki uspeh od pojave na tržištu u Americi, 2001. godine. Prodaja preparata baziranih na mezotrionu konstantno raste, sa prihodom od 270 miliona dolara 2004. godine, dok je danas jedan od vodećih preparata u Evropi.

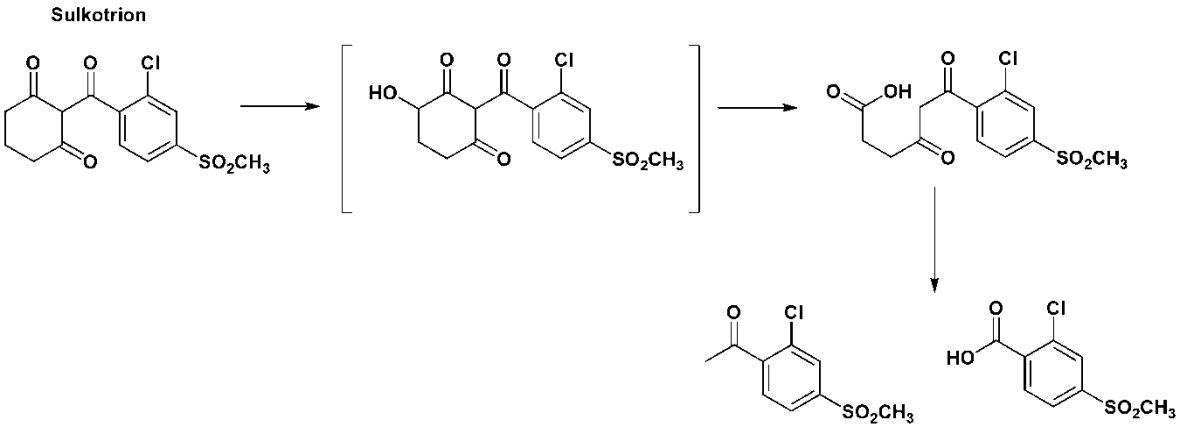
Slika 15: *Preparat Callisto, aktivna materija mezotrion*

Za izbacivanje mezotriona iz organizma biljaka odgovoran je enzim citohrom P450. Kod kukuruza je proces detoksifikacije toliko brz da mezotrion ne stiže dalje od direktno tretiranog mesta. Međutim, enzim P450 kod osetljivih trava može samo sporo da metaboliše mezotrion. Ovo omogućava ekstenzivnu translokaciju kroz travu (unos preko listova, korova i izdanaka) i inhibiciju HPPD. (Mitchell et al., 2001)



Slika 16: *Mezotrion u metabolizmu biljaka*

Glavni metaboliti mezotriona u biljkama su AMBA (2-amino-4-(metilsulfonil)-benzoeva kiselina) i MNBA ((4-metilsulfonil)-2-nitrobenzoeva kiselina) (*Slika 16*). Metaboliti sulkotriona u biljkama su prikazani na*Slici 17*.



Slika 17: *Sulkotrion u metabolizmu biljaka*

2.4.1.6 Toksičnost triketonskih herbicida

Istraživanjima je utvrđeno da rezidue mezotriona, nakon primene u propisanoj koncentraciji, nema štetna dejstva na zdravlje ljudi i životinja. Teorijski maksimalni dnevni unos za osobu od 60 kg čini manje od 1% prihvatljivog dnevnog unosa koji je propisan od strane WHO. Mezotrion se resorbuje približno 70% u toku 72h, a kod ljudi volontera 3% u toku 24h preko kože. Lako se distribuira po celom telu, a najveća vrednost rezidua je uočena u jetri i bubrezima u toku 72h, ali nije uočena sposobnost akumulacije. Preko urina se uglavnom izlučuje iz organizma 65 -70% unete dozeu toku 72h.

Toksičnost na životinjama se ispoljava pojavom hipertirozinemije. Najmanje 5% se metabolizuje hidroksilacijom cikloheksandionskog prstena. Približno 10% mezotriona prisutnog u fecesu nalazi se u obliku metabolita AMBA i MNBA koji nastaju kao produkt hidrolitičkog dejstva mikroflore gastrointestilnog trakta. (Kotkar, Srivastava, 2008)

Akutna toksičnost: Srednja letalna doza (LD_{50}→ ona doza koja uneta u organizam eksperimentalnih životinja izaziva letalni efekat (smrt) kod 50% jedinki).

LD_{50} (pacova) nakon unošenja oralnim putem iznosi > 5000 mg/kg telesne mase
LD_{50} (pacova) nakon unošenja preko kože iznosi > 2000 mg/kg telesne mase
LD_{50} (pacova) nakon unošenja putem inhalacije iznosi > 4,75 mg/kg telesne mase

Mezotrion nema iritantno dejstvo na oči i kožu ali ipak može izazvati zamućenje rožnjače, uvećanje jetre i bubrega, što je uočeno kod pacova. Takođe, ispitivanja su pokazala da nije genotoksičan i nema kancerogeni potencijal. Tek nakon primene najveće

doze u toku dvogodišnjeg ispitivanja na pacovima, uočena je učestala pojava adenoma štitne žlezde praćena povećanom koncentracijom tirozina u plazmi. Koncentracija tirozina se povećala i kod ispitivanih pasa. Iako su pacovi najosetljiviji na mezotrion, u poređenju sa miševima i psima, EPA (*eng. Environmental Protection Agency*) je odlučila da su miševi pogodniji za procenu rizika po čoveka zbog sličnije enzimske aktivnosti sa ljudima.

Neurotoksičnost je uočena u toku dugotrajne primene a manifestuje se demijelinizacijom *N. Sciaticus* i povećanom koncentracijom tirozina u plazmi. (Alvarez-Lueje et al., 1998)

Sulkotrion se brzo sorbuje u organizmu i izlučuje primarno putem urina: kod miševa 93% unešene doze; kod majmuna 50 - 81% 96h nakon tretmana. Putem fecesa se uklanja 2 - 6% kod obe vrste. Kod oralnog unosa apsorpcija se vrši preko gastrointestinalnog trakta. Distribucija sulkotriona u tkiva i organe je slaba, nema zabeležene akumulacije. Studije su pokazale da se sulkotrion sporo metaboliše, i da uglavnom dolazi do hidroksilacije cikloheksandionskog prstena i formiranja 4-hidroksi-sulkotriona (1 - 6%) ili 5-hidroksi-sulkotriona (< 1%). Metabolit CMBA, (2-hloro-4-(metilsulfonil)-benzoeva kiselina) koji nastaje hidrolitičkim raskidanjem veze između benzenovog prstena i cikloheksandiona, je pronađen u malim količinama u urinu (< 1%), dok je kod očiju miševa pronađen drugačiji metabolički put sa 31% CMBA. Ovaj metabolit može dovesti do promena na rožnjači i miševi su najosetljivije vrste. (Peffer, 1990)

Apsorpcija sulkotriona putem kože je merena *in vitro* sa ljudskom kožom izloženom 24h koncentrovanoj (1,512 mg/cm^2 kože) i razblaženoj formulaciji sulkotriona (0,0154 mg/cm^2 kože). Ispostavilo se da je apsorpcija preko kože manja od 0,1% za koncentrovanu formulaciju i 0,5% za razblaženu.

Sulkotrion pokazuje jako malu akutnu toksičnost kod miševa za unos oralnim putem. Kod životinja su primećeni znakovi depresije i pojava masnoće na krznu. Kod zečeva je primećena iritacija očiju 1h nakon izlaganja očiju sa 100 mg sulkotriona.

LD_{50} (pacova) nakon unošenja oralnim putem > 5000 mg/kg telesne težine
LD_{50} (pacova) nakon unošenja preko kože iznosi > 4000 mg/kg telesne težine
LD_{50} (pacova) nakon unošenja putem inhalacije iznosi > 5,06 mg/L
LD_{50} (zečeva) nakon unošenja putem inhalacije iznosi > 1,63 mg/L

Toksičnost mezotriona i sulkotriona je praćena pomoću dva referentna mikroorganizma *Tetrahymena pyriformis* i *Vibrio fischeri*. Pokazalo se da je toksičnost izuzetno visoka, preko 100 mg/L. Mehanizam delovanja na ove mikroorganizme je drugačiji od biljaka, i karakteriše se pojavom narkoze. (Bonnet et al., 2008)

Što se tiče degradacionih proizvoda Ter Halle (Ter Halle et al., 2006), Chaabane (Chaabane et al. 2007) i Wiszniowski (Wiszniowski, et al., 2009) su identifikovali fotodegradacione proizvode sulkotriona. Degradacioni proizvod hromon je identifikovan od strane prve grupe autora koja je ispitivala fotodegradaciju na kukuruzu, a kod druge grupe autora koja je ispitivala fotodegradaciju u različitim vodenim sredinama nije identifikovan. Degradacioni proizvodi sulkotriona nisu značajno redukovali rast populacije *Vibrio angustum*, *Deleya aquamarina* (heterotrofna bakterija) i *Synechocystis sp.* (cijanobakterija) u oblasti koncentracija 0,1 – 100 μg/L. (Bonnet et al., 2008)

Calvayrac i saradnici su ispitivali fotolizu tembotriona u veštačkim uslovima. (Calvayrac et al., 2013)

Za mezotrion, Ter Halle i Richard (Ter Halle, Richard, 2006) su pronašli nekoliko proizvoda fotodegradacije ali su samo tri identifikovana, jedan od njih je MNBA. Bensalah i saradnici su identifikovali proizvode degradacije mezotriona Fentonovim reagensom. (Bensalah et al., 2011) Durand (Durand et al., 2006a; Durand et al., 2006b) i Batisson (Batisson et al., 2009) su dali kompletan opis proizvoda mikrobiološke degradacije mezotriona pomoću bakterijskog lanca (*Bacillus sp. 3B6*). AMBA je identifikovana kao glavni degradacioni proizvod. Murati i saradnici su ispitali degradaciju mezotriona i sulkotriona elektro-Fentonom. (Murati et al., 2012)

Supstitucijom –Cl u sulkotrionu $–NO_2$ grupom mezotriona smanjuje se toksičnost prema *T. pyriformis* ali se povećava prema *V. fischeri*. Kod prokariotskih ćelija $–NH_2$ supstituent u AMBA se pokazao toksičnijim od –Cl kod CMBA i $–NO_2$ kod MNBA. (Mitchell et al. 2001)

2.5 Tretman otpadnih voda

Tehnologije koje se koriste u tretmanu otpadnih voda se mogu podeliti na više načina. Prema Zakonu o vodama (*eng. Clear Water Act*) tehnologije se mogu podeliti na:

- najbolja praktična kontrolna tehnologija (*eng. Best Practicable Control Technology, BPCT*) koja se primenjuje na sve zagađivače,
- najbolja konvencionalna tehnologija (*eng. Best Conventional Technology, BCT*) koja se primenjuje na konvencionalne zagađivače,
- najbolja dostupna tehnologija (*eng. Best Available Technology, BAT*) koja se primenjuje na toksične i nekonvencionalne zagađivače,
- dostupna tehnologija koja se pokazala najboljom (*eng. Best Available Demonstrated Technology, BADT*) koja se koristi za nove efluente. (Tang, 2004)

Prema načinu rada ove tehnologije se mogu klasifikovati kao biološke, fizičko-hemijske i termalne. U pogledu mesta na kome se odvija tretman, tehnike se mogu podeliti na *in situ* (tretman na mestu zagađenja) i *ex situ* (tretman van mesta zagađenja). Biološke metode remedijacije spadaju u *in situ*, dok kod fizičko-hemijskih tretmana mogu biti implementirane oba načina remedijacije.

2.5.1 Unapređeni oksidacioni procesi

Napredak u tretmanu otpadnih voda je doveo do razvoja unapređenih oksidacionih procesa (*eng. Advanced Oxidation Processes, AOP*) ili tehnologija (*eng. Advanced Oxidation Technologies, AOT*). AOP se mogu definisati kao procesi kod kojih se vrši oksidacija vodene faze pomoću visoko reaktivnih vrsta kao što su (primarno, ali ne isključivo) hidroksilni radikali, $OH^{\bullet}$. Interesovanje za AOP-e se poslednjih godina ogleda u velikom broju objavljenih radova, patenata i međunarodnih konferencija posvećenih primeni AOP-a za zaštitu životne sredine. Samo između 2005.i 2007. godine je objavljeno preko 4500 radova koji se bave ovom tematikom. (Comninellis et al., 2008)

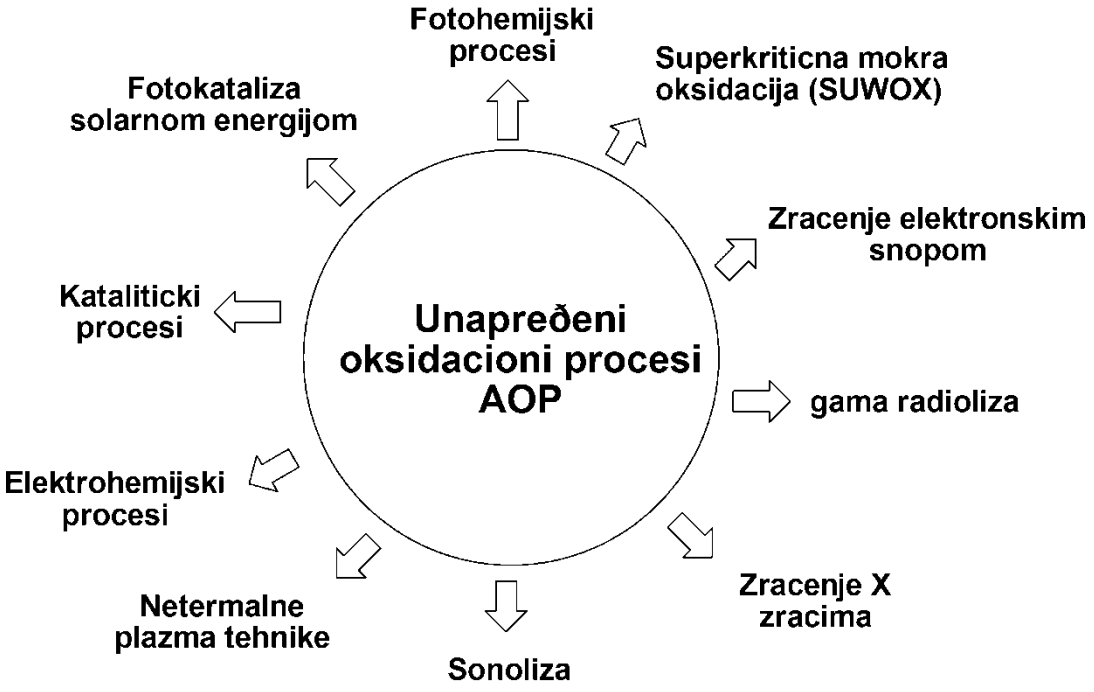
AOP-i su značajni pre svega zbog velike raznovrsnosti tehnologija koje se primenjuju i brojnih potencijalnih oblasti primene. Najveća primena AOP-a je u tretmanu

otpadnih voda, ali se takođe koriste za tretman podzemnih voda, remedijaciju zemljišta, tretman mulja.

Tretman otpadnih voda AOP-ima pokriva sledeće oblasti:

1) tretman industrijskih efluenata, uključujući poljoprivrednu industriju, industriju pulpe i papira, tekstilne efluente,
2) tretman otpadnih materijala iz bolnica i klanica,
3) tretman patogenih i perzistentnih endokrinih disruptora iz otpadnih voda,
4) tretman organskih mikropolutanata kao što su pesticidi i teški metali,
5) kondicioniranje i stabilizacija biološkog mulja. (Comninellis et al., 2008)

AOP-i koji se koriste za tretman otpadnih voda uključuju: heterogenu i homogenu fotokatalizu koja koristi zračenje blizu UV oblasti ili sunčevo zračenje, elektrohemijske procese, ozonizaciju, Fentonov reagens, sonolizu, superkritičnu mokru oksidaciju, netermalne plazma tretmane, zračenje X-zracima, gama radiolizu, zračenje elektronskim snopom (*Slika 18*). (Comninellis et al., 2008)



***Slika 18**: Unapređeni oksidacioni procesi koji se koriste u tretmanu voda*

Krajnji produkti AOP tretmana se teško kompletno mineralizuju do ugljen-dioksida i vode, i to su obično kratkolančane karboksilne kiseline. Ovi produkti se mogu veoma

lako degradirati biološkim metodama. Ovo ukazuje na mogućnost integracije hemijske i biološke oksidacije. (Khare et al., 2007)

Pesticidi su razvijeni sa ciljem da budu toksični na ciljani organizam, i perzistentni u životnoj sredini kako bi njihovo vreme delovanja bilo što duže. Zbog toga nije iznenađujuće što se velika pažnja posvećuje razvoju metoda za njihovo uklanjanje iz voda. Trenutno najbolja dostupna tehnika (BAT) za uklanjanje pesticida iz voda je granulisani aktivni ugalj (*eng. Granulated Activated Carbon, GAC*) ili GAC u kombinaciji sa ozonom. Međutim, AOP-i kao što su Fentonova reakcija, foto-Fenton, UV/O_3, UV/H_2O_2, heterogena fotokataliza i elektrohemijska oksidacija se smatraju direktnim konkurentima tretmanu aktivnim ugljem za uklanjanje pesticida. (Somich et al., 1990; Scott, Ollis, 1995; Zepp et al., 1994; Legrini et al., 1993; Bandala et al., 2002; Arancibia et al., 2002; Ikehata, El-Din, 2005a; Ikehata, El-Din, 2005b; Bandala, Estrada, 2007; Martínez-Huitle et al., 2008) Fabrika bazirana na UV/H_2O_2 tretmanu pesticida sa dnevnim kapacitetom od 95 000 m^3 vode je nedavno počela sa radom u Andijiku, Holandija. Uspešnost uklanjanja atrazina iz zagađene vode je 80%, UV doza je 5,4 kJ/m^2, 0,006 g/L H_2O_2 i potrošnja električne energije od 0,56 kWh/m^3. (Kamp et al., 2007)

2.5.2 Hidroksilni radikali

Redoks potencijali najčešće korišćenih oksidanata u tretmanu voda su dati u *Tabeli 3*. Kao što se može videti iz tabele hidroksilni radikal nakon fluora ima najveći oksidacioni potencijal. On se na osnovu ove vrednosti može definisati kao kratko-živeća, ekstremno moćna oksidujuća vrsta. (Huang et al., 1993)

***Tabela 3**: Redoks potencijali hemijskih reagenasa koji se koriste u tretmanu voda*

Reakcije	Potencijal u V na 25 stepeni
$F_2 + 2e = 2F^-$	2.87
$OH^\bullet + H^+ + e^- = H_2O$	2.33
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O_2$ (acid)	1.76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$	1.57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49
$HOCl + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1.49
$Cl_2 + 2e = 2\ Cl^-$	1.36
$HOBr + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1.33
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2\ OH^-$	1.24
ClO_2 (gas) + e = ClO_2^-	1.15
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1.07
$HOI + H^+ + 2e = I^- + H_2O$	0.99
ClO_2 (aq.) + e = ClO_2^-	0.95
$ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0.9
$H_2O_2 + 2H_3O + 2e = 4H_2O$ (basic)	0.87
$ClO_2^- + 2H_2O + 4e = Cl^- + 4OH^-$	0.78
$OBr^- + H_2O + 2e = Br^- + 4OH^-$	0.70
$I_2 + 2e = 2\ I^-$	0.54
$I_3 + 2e = 3\ I^-$	0.53
$OI^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0.49
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0.40

Izvor: Lide, D.R. et al., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*,73rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1992. With permission

Osnovna teorija koja objašnjava mehanizme AOP reakcija je teorija prelaznog stanja (*eng. Transition State Theory, TST*). Prema ovoj teoriji $OH^\bullet$ radikali mogu ubrzavati brzinu oksidacije organskih komponenti za nekoliko redova veličine u odnosu na klasične oksidante. Ovo se dešava zbog toga što radikalske reakcije imaju mnogo niže aktivacione energije od običnih reakcija, iz tog razloga se oksidanti kao što su kiseonik, vodonik-peroksid i ozon kombinuju sa katalizatorima kao što su prelazni metali, metalni oksidi, fotoni i ultrazvuk da bi generisali hidroksilne radikale. Za svaki AOP potrebno je odrediti stepen degradacije u cilju nalaženja najefikasnijeg procesa. (Tang, 2004)

Hidroksilni radikali su jako reaktivne vrste čije vreme poluživota zavisi od sredine u kojoj se nalaze. (Rosenfeldt et al., 2006) U prisustvu rastvorene organske materije, bikarbonata i karbonata vreme života je reda veličine 10 sekundi. (Hoigne, 1998) U prisustvu linoleinske kiseline vreme poluživota se meri nano sekundama. (Pryor, 1986)

Zbog visoke vrednosti za oksidacioni potencijal $OH^{\bullet}$ radikal može reagovati sa organskim molekulima pomoću tri mehanizma: vezivanjem vodonika (1), transferom elektrona (2) i elektrofilnom adicijom (3). (Huang et al., 1993)

$$transfer\ elektrona\colon\ OH^{\bullet} + M^{n} \rightarrow M^{n+1} + OH^{-} \quad (1)$$

$$vezivanje\ vodonika\colon\ OH^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (2)$$

$$elektrofilna\ adicija\colon\ OH^{\bullet} + R_2C = CR_2 \rightarrow CR_2{}^{\bullet} - C(OH)R_2 \quad (3)$$

Pregledom literature se mogu izvući neka zapažanja (Hoigne, 1998; Pryor, 1986; Rosenfeldt et al., 2006):

- Organski molekuli srednje do velike molekulske mase reaguju brzo sa $OH^{\bullet}$ radikalima. Konstante brzine ovih reakcija su od 10^9 do 10^{10} L mol^{-1} s^{-1}. (*Slika 19*)
- Nezasićene i aromatične organske komponente (reakcijom elektrofilne adicije) reaguju brže od zasićenih (reakcija vezivanja vodonika).
- Sa povećanjem broja vodonikovih atoma u zasićenom organskom molekulu konstante brzine reakcija se značajno povećavaju.
- Neprotonovani oblici organskih kiselina male molekulske mase (formijati, acetati, oksalati) reaguju brže sa $OH^{\bullet}$ radikalima u odnosu na njihove protonovane oblike.
- Zasićeni halogenovani ugljovodonici sporije reaguju, dok perhalogenovani zasićeni ugljovodonici ne reaguju sa $OH^{\bullet}$ radikalima.
- Bikarbonati i karbonati reaguju sa $OH^{\bullet}$ radikalima mehanizmom transfera elektrona, sa nižim konstantama brzine reakcije.
- Sulfati, fosfati i nitrati reaguju jako sporo, skoro zanemarljivo sa $OH^{\bullet}$ radikalima.
- Cijanidi, hloridi, bromidi i jodidi reaguju sa $OH^{\bullet}$ radikalima. Ovi joni su često prisutni u visokim koncentracijama u industrijskim otpadnim vodama.

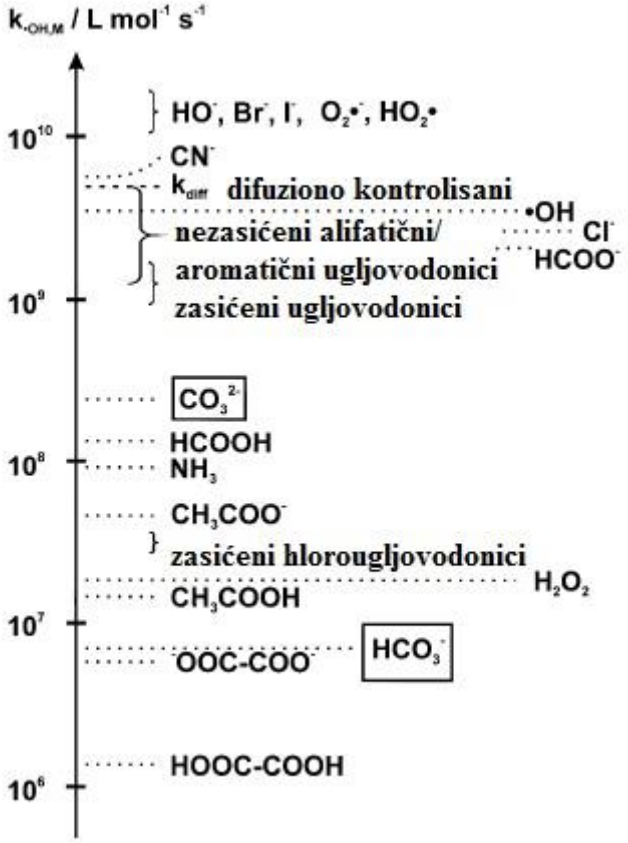
$$OH^{\bullet} + X^{-} \rightarrow HOX^{\bullet -} \quad (4)$$

Ovako dobijene vrste $HOX^{\bullet -}$ mogu u slučaju X = Cl produkovati radikale hlora:

$$HOCl^{\bullet -} + H^{+} \rightarrow H_2O + Cl^{\bullet} \quad (5)$$

Atomi hlora se mogu adirati na dvostruke veze u organskim molekulima i dati hlorovane produkte.

$$Cl^{\bullet} + R_2C = CR_2 \rightarrow R_2ClC^{\bullet} - CR_2 \quad (6)$$



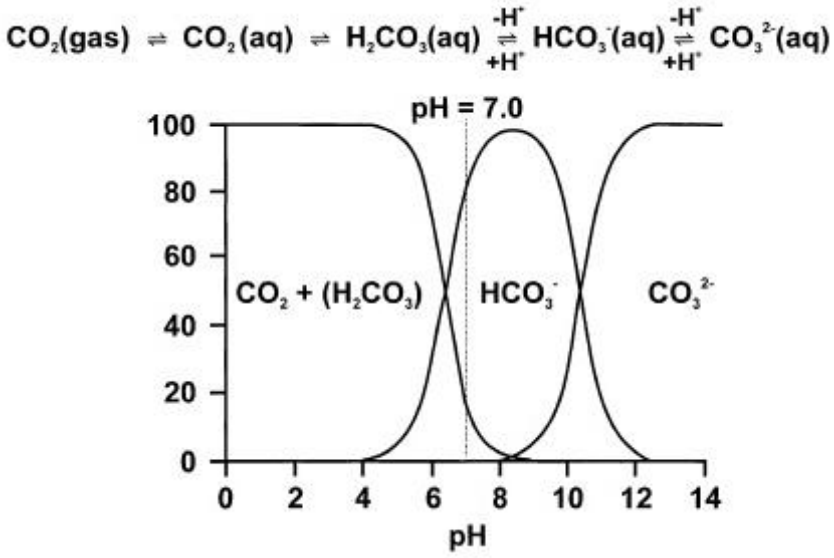
***Slika 19**: Poređenje konstanti brzine reakcija $OH^{\bullet}$ radikala sa različitim molekulima (Hoigne, 1998)*

$OH^{\bullet}$ radikali se mogu uništiti u reakcijama sa karbonatima, bikarbonatima ili 2-propanolom. Reakcije sa karbonatima (7) i bikarbonatima (8) se zasnivaju na transferu elektrona.

$$OH^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^{-} + CO_3^{\bullet -} \qquad k = 3{,}9 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

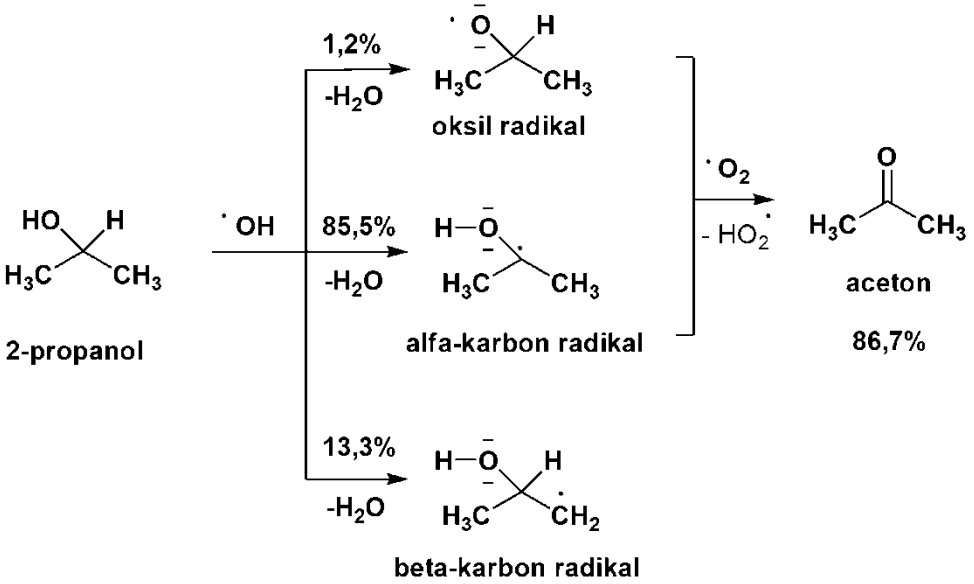
$$OH^{\bullet} + HCO_3^{-} \rightarrow OH^{-} + HCO_3^{\bullet} \qquad k = 8{,}5 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

Karbonatni radikal $CO_3^{\bullet-}$ je konjugovana baza bikarbonatnog radikala $HCO_3^{\bullet}$ sa pKa vrednošću između 7 i 9,6. (Hoigne, 1998) Ovo je jako važno u prirodnim vodama koje sadrže različite oblike ugljenika. Koji će oblik ugljenika biti prisutan u vodi zavisiće od njene pH vrednosti (*Slika 20*). Kao što se može videti sa *Slike 20* bikarbonati su dominantni oblik na pH vrednostima između 6 i 10, što je i pH opseg većine prirodnih voda. U prirodnim vodama se nalazi i rastvorena organska materija, pa će u ovim vodama može doći do kompeticije između bikarbonata i organske materije za $OH^{\bullet}$ radikale.



***Slika 20**: Rastvoreni CO_2 u vodi u funkciji od pH na 20^0C*

Reakcije hidroksilnih radikala sa 2-propanolom se zasnivaju na vezivanju vodonika (*Slika 21*). Primarni oksidacioni produkt 2-pronola, aceton, ima mnogo nižu konstantu brzine reakcije sa hidroksilnim radikalima od 2-propanola. Nastaju oksil, alfa-karbon i beta-karbon radikali. Oksil i alfa-karbon radikali u prisustvu kiseonika daju aceton. (Stefan, Bolton 1999)



***Slika 21**: Reakcija 2-propanola sa OH• radikalima*

2.5.2.1 Detekcija hidroksilnihradikala

Prisustvo hidroksilnih radikala generisanih u AOP tehnikama se može potvrditi pomoću tehnike spinske klopke (*eng. Spin Traping Technique, STT*). Dijamagnetna spinska klopka 5,5-dimetil-1-pirolin-N-oksida formira stabilni paramagnetni spinski adukt sa OH• radikalima. Ovaj adukt može biti detektovan elektron paramagnentnom rezonantnom spektroskopijom (*eng. Electron Paramagnetic Resonance Spectroskopy, EPR*).

Drugi metod koji se koristi za detekciju OH• radikala je aromatična hidroksilacija. Kod ove metode se hidroksilovani proizvodi koji nastaju u reakciji OH• radikala sa aromatičnim komponentama (fenoli, benzoeva kiselina ili salicilna kiselina) razdvajaju pomoću gasne (GC) ili tečne hromatografije (LC) i detektuju različitim detektorima. (Das, Kordis, 1991; Jen et al., 1998; Luo, Lehotay, 1997; Coudray et al., 1995)

Pomoću dimetil sulfoksida (DMSO) se takođe mogu određivati OH• radikali nastali u AOP tehnikama. Ovaj metod se bazira na reakciji radikala sa DMSO (9, 10, 11) i produkovanju formaldehida (12) koji reaguje sa 2,4-dinitrofenilhidrazinom (DNPH) i gradi odgovarajući hidrazon koji se može detektovati na HPLC-u. (Tai et al., 2004)

$$OH^{\bullet} + (CH_3)_2SO \rightarrow CH_3SO_2H + CH_3{}^{\bullet} \quad (9)$$

$$CH_3^{\bullet} + RH \rightarrow CH_4 + R^{\bullet} \text{ (10)}$$

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3OO^{\bullet} \text{ (11)}$$

$$2CH_3OO^{\bullet} \rightarrow HCHO + CH_3OH + O_2 \text{ (12)}$$

Kod detekcije sa DMSO prevazilaze se problemi koji inače ometaju određivanje $OH^{\bullet}$ radikala kao što su: više proizvoda reakcije; generisanje superoksida; ograničena rastvorljivost; formiranje kompleksa sa gvožđem (II i III) što je naročito problem kod Fentonovih reakcija.

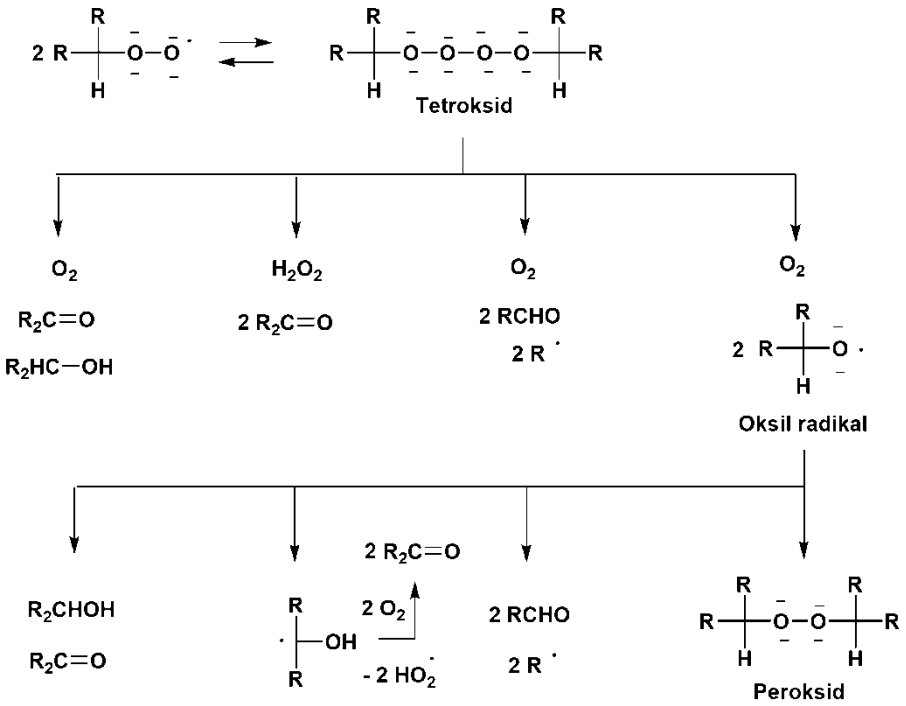
2.5.2.2 Reakcije hidroksilnih radikala sa organskom materijom

U reakciji $OH^{\bullet}$ radikala sa organskim molekulom (R) mogu nastati $R^{\bullet}$ radikali koji odmah stupaju u reakciju sa rastvorenim kiseonikom i proizvode peroksil radikale $ROO^{\bullet}$ (13). Ove reakcije su obično difuziono kontrolisane i ireverzibilne. (Sonntag, Schuchmann, 1991)

$$R + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \text{ (13)}$$

Peroksil radikali $ROO^{\bullet}$ zatim prolaze kroz veliki broj reakcija u kojima dolazi do premeštanja ili eliminacije dok se ne dobiju finalni produkti.

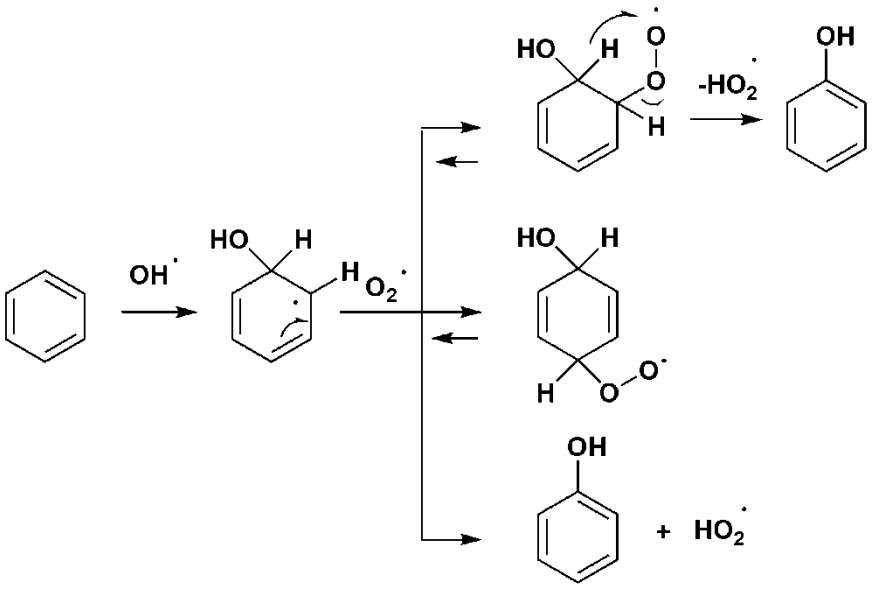
Opšte reakcije alifatičnih peroksil radikala su prikazane na *Slici 22*. Pretpostavlja se da radikali formiraju intermedijarne i kratkoživeće tetrokside. (Sonntag, Schuchmann, 1991)



***Slika 22**: Reaktivnost alifatičnih peroksil radikala*

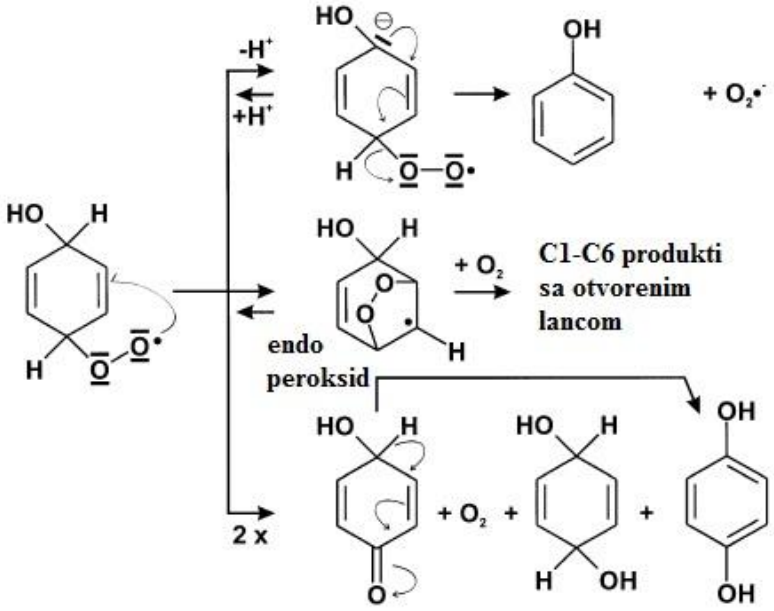
Tetroksidi se raspadaju serijom intramolekulskih reakcija kod kojih može doći do formiranja velikog broja oksidacionih produkata, uključujući ketone, alkohole, aldehide, molekulski kiseonik, vodonik-peroksid i alifatične perokside, u zavisnosti od prirode alifatičnog ostatka R.

Reakcije organskih molekula sa $OH^{\bullet}$ radikalima su jako kompleksne. (Sonntag, 1996; Sonntag, Schuchmann, 1991) Benzen i njegovi derivati reaguju brzo sa $OH^{\bullet}$ radikalima dajući ciklohekadienil radikale koji odmah stupaju u reakciju sa rastvorenim molekulskim kiseonikom dajući *para*-peroksil radikale sa 1,4-cikloheksadienil strukturom. Dolazi do adicije OH grupe u *orto* ili *para* položaju (*Slika 23*). (Sonntag, Schuchmann, 1991)



***Slika 23**: Reakcije benzena sa OH• radikalima*

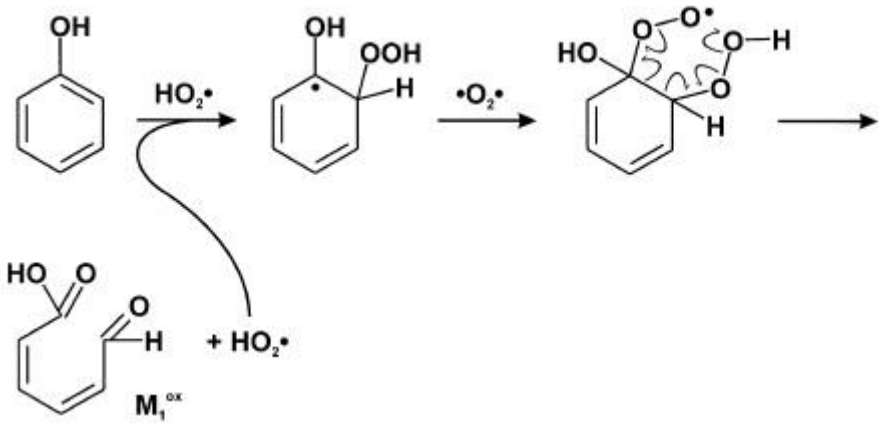
Dobijeni *para*-peroksil radikali sa 1,4-cikloheksadienil strukturom mogu dalje stupati u reakcije (*Slika 24*). Endoperoksid nastaje intramolekulskom radikalskom adicijom kiseonika na dvostruku vezu. Ovaj produkt je odgovoran za nastajanje produkata sa otvorenim nizom (C1-C6 atoma).



***Slika 24**: Reakcije 1,4-cikloheksadienil-peroksil radikala*

Glavni reakcioni produkt u reakciji benzena sa $OH^{\bullet}$ radikalima je fenol. Pored fenola identifikovani su cikloheksa-2,5-dien-1,4-diol, hidrohinon i katehol (1,2-dihidroksibenzen).

$HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ radikali koji su nastali u prethodnim reakcijama mogu dalje inicirati lančane reakcije. $HO_2^{\cdot}$ se može adirati na fenol (*Slika 25*).



***Slika 25**: Reakcija fenola sa $HO_2^{\bullet}$ radikalima*

2.5.3 Fentonov reagens

Fentonov reagens se koristi u tretmanu širokog spektra zagađivača, prevashodno perzistentnih organskih polutanata (POPs). Najveća prednost Fentonovog reagensa je mogućnost degradacije velikog broja zagađivača do biodegradabilnih produkata, pri relativno niskoj ceni tretmana. (Tarr, 2003) Fentonovi procesi su se pokazali jako efikasnim u tretmanu pesticida. (Laperlot et al., 2006; Lapertot et al., 2007)

Fentonov reagens predstavlja smešu vodonik-peroksida i soli gvožđa (II). Prvi put je upotrebljen 1894. godine za oksidaciju vinske kiseline do dihidroksimaleinske kiseline. Haber i Weiss su 1934.godine predložili da u ovoj reakciji katalizovane razgradnje vodonik-peroksida dolazi do formiranja hidroksilnih radikala. Pored soli gvožđa (II) otkriveno je da i soli drugih metala (Cu^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}) imaju oksidativne sposobnosti Fentonovog reagensa u prisustvu vodonik-peroksida. (Goldstein et al., 1993)

Generisanje $OH^{\bullet}$ radikala i dalje reakcije u Fentonovom procesu uključuju lančani mehanizam. (Neyens, Baeyens, 2003) Prva reakcija, ujedno i ona koja određuje brzinu je reakcija inicijacije (14):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + H_2O \quad k = 70\, molL^{-1}s^{-1}$$ (14)

Reakcija zahteva proton za iniciranje, pa je neophodno raditi u kiselim uslovima. Radikalske reakcije propagiraju dalju oksidaciju organskog molekula (RH) kroz sledeće reakcije:

$$RH + OH^\bullet \rightarrow H_2O + R^\bullet$$ (15)

$$R^\bullet + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH^\bullet$$ (16)

$$R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$$ (17)

Hidroksilni radikali takođe mogu reagovati sa jonima gvožđa (II) i tom prilikom dolazi do reakcije terminacije (18):

$$OH^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad k = 3{,}2 \cdot 10^8 molL^{-1}s^{-1}$$ (18)

Nastali joni gvožđa (III) mogu reagovati sa vodonik-peroksidom i graditi hidroperoksil jon (19):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} \quad k = 0{,}001 - 0{,}01\, molL^{-1}s^{-1}$$ (19)

Gvožđe (II) hidroperoksil jon ($FeOOH^{2+}$) se razlaže do hidroperoksil radikala i jona gvožđa (II):

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^\bullet + Fe^{2+}$$ (20)

Hidroperoksil radikali mogu reagovati sa jonima gvožđa (II) (21) ili gvožđa (III) (22):

$$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad k = 1{,}3 \cdot 10^6 molL^{-1}s^{-1}$$ (21)

$$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad k = 1{,}2 \cdot 10^6 molL^{-1}s^{-1}$$ (22)

Takođe, organski radikali $R^\bullet$ nastali u gornjim reakcijama se mogu oksidovati u reakcijama sa jonima gvožđa (III) (23) ili redukovati u reakcijama sa gvožđem (II) (24).

$$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^{+} + Fe^{2+} \text{ (23)}$$

$$R^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow R^{-} + Fe^{3+} \text{ (24)}$$

U reakciji (23) dolazi do regeneracije gvožđe (II) jona i tom reakcijom se zatvara katalitički krug Fentonovog procesa. Takođe, generisani joni gvožđa (II) mogu biti hidratisani (u obliku heksa akva kompleksa) i dalje reagovati sa hidroksilnim jonima i formirati feri hidrokso komplekse koji se talože na pH vrednostima između 3 i 7. Konstante brzine reakcije će zavisiti od liganada koji su vezani za gvožđe. Stoga pristustvo organskih i neorganskih liganada iz prirodnih voda će drastično uticati na Fentonovu reakciju.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^{+} \text{ (25)}$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^{+} \text{ (26)}$$

$$2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O \text{ (27)}$$

Ove reakcije spadaju u koagulacioni kapacitet Fentonovog reagensa.Suspendovane čestice mogu biti odvojene, što može biti korisno kod tretmana otpadnih voda koje imaju visoku količinu suspendovanih čestica. (Andreozzi et al., 1999; Barbusinski, 2009)

Na osnovu navedenog se može zaključiti da je optimalni pH za Fentonovu reakciju oko 3. Na nižim pH vrednostima može doći do formiranja feri hidrokso kompleksa, koji sporije reaguje sa vodonik-peroksidom, i samim tim produkuje manje $OH^{\bullet}$ radikala. Na jako niskim pH vrednostima može doći do reakcije $OH^{\bullet}$ radikala sa H^{+}. Na pH vrednostima većim od 4 povećava se stepen degradacije, zbog smanjenja količine čestica gvožđa u rastvoru, zbog formiranja Fe(II) kompleksa i taloženja gvožđe-oksid-hidroksida koji inhibiraju regeneraciju jona gvožđa.

Stepen degradacije se obično povećava sa povećanjem koncentracije jona gvožđa. Sa druge strane prevelika količina gvožđa može dovesti do povećanja provodljivosti rastvora, i tretman će više imati ulogu hemijske koagulacije. (Neyens, Baeyens, 2003) Koncentracija vodonik-peroksida ima mnogo značajniju ulogu u procesu degradacije. Obično se stepen degradacije povećava sa povećanjem koncentracije H_2O_2. Međutim treba

voditi računa o primenjenoj koncentraciji, zbog toga što zaostali H_2O_2 povećava HPK vrednost. Negativna posledica H_2O_2 je to što kada je prisutan u većim količinama ponaša se kao hvatač hidroksilnih radikala. (Gogate, Pandit, 2004)

Na osnovu odnosa početnih koncentracija $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ možemo Fentonove sisteme klasifikovati u tri kategorije. (Neyens, Baeyens, 2003)

2.5.3.1 Visok odnos $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] \geq 2$

U slučaju visokog odnosa $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ dolazi do terminacije radikalskih reakcija zato što dolazi do reakcije viška Fe^{2+} sa $OH^{\bullet}$ radikalima a ne sa peroksidom. Ova činjenica je podržana time što je konstanta brzine reakcije $OH^{\bullet}$ radikala sa Fe^{2+} ($k = 3{,}2 \cdot 10^8\ mol\ L^{-1}s^{-1}$) veća nego konstanta brzine reakcije $OH^{\bullet}$ radikala sa Fe^{2+} ($k = 70\ mol\ L^{-1}s^{-1}$).

Ukoliko je u sistemu prisutan organski molekul RH on će uticati na Fe^{2+} ali neće na H_2O_2. Ovo se objašnjava time što dolazi do kompeticije organskog molekula sa Fe^{2+} jonima za $OH^{\bullet}$ radikal. (Neyens, Baeyens, 2003)

2.5.3.2 Srednji odnos $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1$

Bez obzira na prisustvo organske supstance, H_2O_2 brzo prevodi Fe^{2+} do Fe^{3+} (14). U odsustvu organskih molekula RH, H_2O_2 se polako razlaže preko radikalske reakcije. Kako bi se i dalje smanjivala koncentracija H_2O_2 , Fe^{2+} joni moraju nastati redukcijom Fe^{3+}. Pa se Fentonova reakcija može okarakterisati sa dva specifična sistema, Fe^{2+} i Fe^{3+} sistem, koji će zavisiti od oksidacionog stanja gvožđa dodatog na početku reakcije. (Neyens, Baeyens, 2003)

2.5.3.3 Nizak odnos $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] << 1$

U odsustvu organskog molekula RH dolazi do spore razgradnje H_2O_2 od strane Fe^{2+} jona i radikalske reakcije odmah nakon. Međutim, prisustvo RH zaustavlja razgradnju H_2O_2od strane Fe^{2+} jona. Kao i u prethodnom slučaju, ovo se objašnjava time što dolazi do kompeticije organskog molekula sa Fe^{2+} jonima za $OH^{\bullet}$ radikal. Razlika je što u ovom

slučaju imamo mnogo veću količinu H_2O_2 pa će nastali $OH^{\bullet}$ radikali u većoj meri reagovati sa H_2O_2 dajući $HO_2^{\bullet}$.

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (28)$$

Iz ove reakcije se može zaključiti da H_2O_2 može biti i inicijator i hvatač $OH^{\bullet}$ radikala. Ovako nastali $HO_2^{\bullet}$ može učestvovati u reakcijama propagacije redukujući Fe^{3+} do Fe^{2+} jona. (Neyens, Baeyens, 2003)

Što se tiče reakcije sa aromatičnim komponentama, one su u uglavnom degradirane u potpunosti, dok organski ugljenik cikloheksanola i cikloheksanona biva teže napadnut. Kod alicikličnih komponenti ne može doći do napada elektrofilnog $OH^{\bullet}$ radikala na konjugovane C=C dvostruke veze, za razliku od aromatičnih komponenti gde dolazi do otvaranja prstena i dalje degradacije.

Ligandi koji su prisutni u prirodnim vodenim sistemima i otpadnim vodama mogu imati veliki uticaj na Fentonovu reakciju: gvožđe koje se kompleksira sa ligandima će imati drugačije kinetičko ponašanje; redoks ciklus Fe^{2+}/Fe^{3+} će varirati u zavisnosti od prirode liganda, rastvorljivost gvožđa na višim pH vrednostima se može drastično povećati kompleksiranjem; oksidabilni ligandi se vezuju direktno za gvožđe i verovatnije će reagovati sa radikalima; neki kompleksi gvožđa mogu produkovati oksidante sem hidroksilnog radikala. (Tarr, 2003) Ligandi koji delimično ili potpuno inhibiraju Fentonovu reakciju su fosfati (Vella, Munder, 2003; Yoshimura et al., 1992), desferal, dietilentriamin pentasirćetna kiselina, etilendiamin, di(*o*-hidroksifenilsirćetna kiselina) i fitat. (Graf et al., 1984) Ligandi koji značajno povećavaju brzinu reakcije su etilendiamintretrasirćetna kiselina, nitrilosirćetna kiselina i nekoliko aminofosfotnih kiselina. (Croft et al., 1992)

Prednosti Fentonovog tretmana su to što ne zahteva dodatnu opremu, koristi soli gvožđa, koje je lako dostupno i netoksično jedinjenje i vodonik-peroksid koji je zeleni, tj. ekološki reagens. Mana Fentonovog procesa je potrošnja hemikalija na kontrolu pH vrednosti i generisanje otpadnog mulja koji zahteva dalji tretman. (Ikehata, El-Din, 2006) Takođe, problem predstavljaju interferencije od strane drugih molekula (problem kod realnih uzoraka vode). (Tarr, 2003)

Možda i jedan od najvećih nedostataka Fentonovog procesa je sorpcija hidrofobnih polutanata za hidrofobne substrate u realnim uslovima, i inhibicija njihove degradacije zato što hidroksilni radikali koji su hidrofilni ne mogu prodreti do zagađivača. U cilju rešavanja

ovog problema korišćene su prirodne komponente koje mogu istovremeno kompleksirati i hidrofobni zagađivač i hidrofilni $OH^{\bullet}$ radikal. U ovom kompleksu zatim dolazi do Fentonove reakcije. Najčešće korišćeni molekuli su ciklodestrini, oligosaharidi sa šest, sedam ili osam molekula glukoze koji su spojeni i formiraju α-ciklodekstrin, β-ciklodestrin ili γ-ciklodekstrin. (Mohseni, Hurtubise, 1990; Lamparczyk et al., 1990; Wang, Brusseau, 1995)

2.5.4 Foto-Fenton

U prisustvu svetla može doći do dodatnih reakcija koje produkuju hidroksilne radikale ili povećavaju brzinu produkcije hidroksilnih radikala: (Pignatello et al., 1999)

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (29)$$

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} \quad (30)$$

$$Fe^{3+}(L^{-}) + hv \rightarrow Fe^{2+}L^{\bullet} \quad (31)$$

L je organski ligand. Ovakvi sistemi se nazivaju foto-Fenton sistemima. Fotoni zračenja imaju pozitivan uticaj na Fentonov reagens i dovode do efikasnije degradacije polutanata. Najvažnija od ovih reakcija je redukcija Fe^{3+} do Fe^{2+} pa su nastali fero joni ponovo dostupni za reakciju sa peroksidom. Fotohemijska redukcija Fe^{3+} do Fe^{2+} je primećena u brojnim sistemima, uključujući kapi kiše (Graedel et al., 1986), vode i otpadne vode (Larson, 1990; Larson, Marley, 1991; Sun, Pignatello, 1993a; Sun, Pignatello, 1993b; Lipczynska-Kochany, 1992) i prirodne površinske vode. (Zepp et al., 1992)

2.5.5 Ozonizacija

Ozon je osnovni reagens u oksidacionim procesima koji se nazivaju ozonacija. Kod ovih procesa se može koristiti samo ozon ili se on može kombinovati sa drugim agensima, kao što su vodonik-peroksid, UV radijacija, katalizatori, ultrazvuk, aktivni ugalj... (Tarr,

2003) Ozon ima najveći standardni redoks potencijal (E^0 2,07 V) od svih konvencionalnih oksidanata, kao što su hlor (E^0 1,36 V), hlor-dioksid (E^0 1,27 V), permanganatni jon (E^0 1,67 V) i vodonik-peroksid (E^0 1,77 V).

Ozon je neorganski molekul koji se sastoji od tri atoma kiseonika. U prirodi nastaje u gornjim slojevima atmosfere fotolizom molekula kiseonika i rekombinacijom atomskog i molekulskog kiseonika:

$$O_2 + hv \rightarrow 2O^{\bullet} \quad (32)$$

$$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3 \quad (33)$$

Na ovaj način ozon formira sloj u stratosferi koji štiti život na Zemlji od štetnog UV-B i UV-C zračenja. Ozon takođe može nastati u troposferi, i to u reakcijama sagorevanja u motorima automobila. Produkti sagorevanja obično sadrže azotne okside koji pod dejstvom sunčeve svetlosti podležu fotolizi i daju azotaste okside i atomski kiseonik. Nastali atomski kiseonik u reakciji sa molekulskim kiseonikom generiše ozon. Ovako dobijeni ozon u troposferi je zagađivač vazduha. Maksimalna dozvoljena količina za osmočasovno izlaganje je samo 0,1 ppm. (Tarr, 2003)

Ozon je veoma reaktivan agens i u vazduhu i u vodi. Ova visoka reaktivnost se može objasniti njegovom elektronskom konfiguracijom. Molekul ozona može biti predstavljen kao hibrid četiri rezonantne strukture (*Slika 26*).

***Slika 26**: Rezonantne strukture molekula ozona*

Molekul ozona može stupati u reakcije sa organskom materijom prema dva mehanizma: *direktnom* i *indirektnom* ozonizacijom. U slučaju *direktne* ozonizacije dolazi do 1,3-dipolarne cikloadicije, elektrofilnih i retko nukleofilnih reakcija (*Slika 27*). (Bailey, 1958; Kuczkowski, 1984) U vodenim sistemima dolazi do reakcija 1,3-dipolarne cikloadicije i elektrofilnih reakcija. Nukleofilne reakcije se dešavaju u nekoliko slučajeva u

nevodenim sistemima. (Decoret et al., 1984) *Indirektna* oksidacija se vrši preko radikala, primarno $OH^{\bullet}$ radikalima, nastalim razlaganjem ozona. (Masten, Davies, 1994)

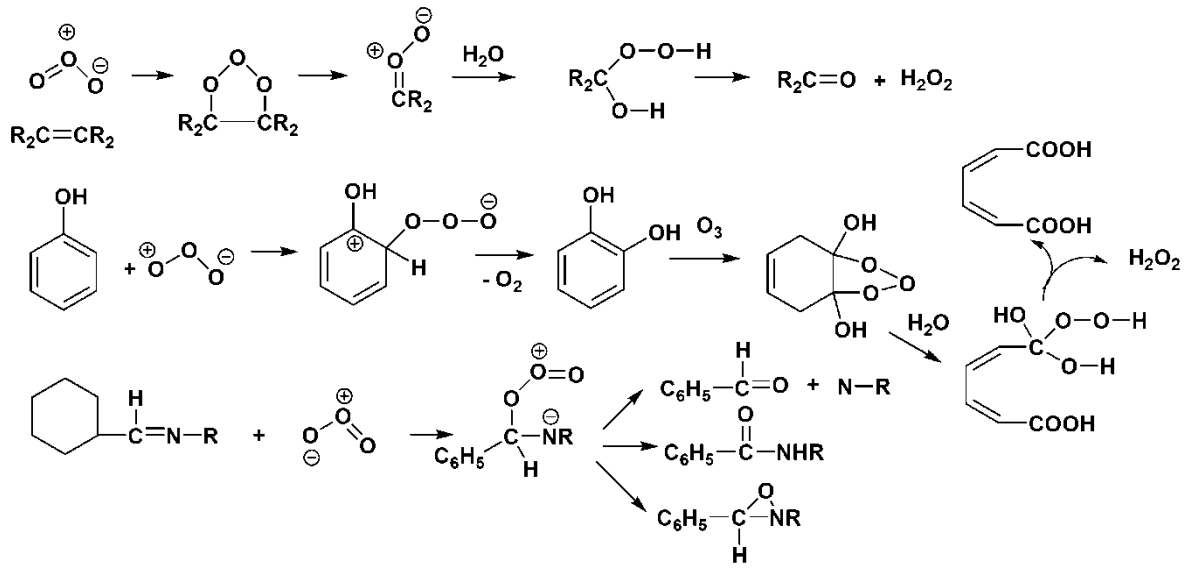
U reakciji ozona sa nezasićenim organskim jedinjenjima dolazi do 1,3-dipolarne cikloadicije na nezasićene veze, usled čega dolazi do formiranja primarnih ozonida. Ovaj mehanizam je poznat kao Criegee-ov mehanizam.

Elektrofilni napad ozona se može desiti na atomima koji nose negativno naelektrisanje (N, P, O, ili nukleofilni ugljenik). Kod aromatičnih komponenti koje su suptituisane elektron-donorskim grupama (-OH, $-NH_2$), ugljenici u *orto* ili *para* pozicijama u odnosu na elektro-donorske grupe imaju veliku elektronsku gustinu, što prouzrokuje veću tendenciju za napad ozona u ovim pozicijama. (Masten, Davies, 1994)

Kod aromatičnih komponenti koje su supstituisane elektron-privlačnim grupama ($-NO_2$, -Cl, -COOH) dolazi do napada ozona u dezaktiviranom *meta* položaju. Kod alkohola, etra, aldehida i karboksilnih kiselina inicijalni napad ozona se dešava na nukleofilnom kiseoniku i dolazi do formiranja peroksi jedinjenja. Reakcija ozona sa aminima dovodi do direktne oksidacije atoma azota, oksidacije ugljenika u njegovom susedstvu, ili raskidanja C-N veze. Takođe može doći do sekundarnih reakcija kondenzacije polaznog jedinjenja i oksidovanih intermedijera. (Masten, Davies, 1994)

Što se tiče same kinetike reakcije, nezasićene alifatične komponente sa ozonom reaguju brže od zasićenih ugljovodonika. Aromatične komponente sa elektron-donorskim grupama reaguju brže od aromatičnih sa elektron-privlačnim grupama. Na primer, u vodenom rastvoru će brzina reakcije sa ozonom biti u nizu: fenol > toluen > benzen > hlorbenzen > nitrobenzen. Što je neko jedinjenje više hlorovano, teže će se oksidovati sa ozonom. Alkoholi su jako nukleofilni ali su u vodi prisutni u rastvornom obliku i zato su slabo dostupni za elektrofile kao što je ozon. Alifatični amini su generalno reaktivni sa ozonom. Međutim, ukoliko je atom azota dezaktiviran elektron-privlačnim grupama doći će do sporijeg napada ozona. Karboksilne kiseline su nereaktivne sa ozonom, dok joni karboksilata jesu.

Još jedan primer direktne ozonizacije su reakcije ozona sa neorganskim vrstama kao što su Fe^{2+}, Mn^{2+}, NO_2^-, OH^-, HO_2^-. Ove reakcije se mogu definisati kao redoks reakcije zato što ozon prima elektrone a ove neorganske vrste otpuštaju elektrone.



***Slika 27**: Reakcije ozonasa orgaskim molekulima: 1) 1,3-dipolarna cikloadicija, 2) elektrofilna supstitucija i 1,3-dipolarna cikloadicija, 3) nukleofilna supstitucija*

Reakcije indirektne ozonizacije dovode do formiranja slobodnih radikala, a naročito hidroksilnog radikala. Hidroksilni radikali nastaju razlaganjem ozona u vodi koje može biti inicirano hidroksilnim jonima ili hidroperoksidnim jonima:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad k = 70\ mol\ L^{-1}s^{-1} \text{ (34)}$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet -} \quad k = 2 \cdot 10^6\ mol\ L^{-1}s^{-1} \text{ (35)}$$

Oksidacija organskih molekula sa $OH^{\bullet}$ radikalima nastalim raspadom ozona se može dešavati preko tri reakcije:

1) vezivanje vodonika

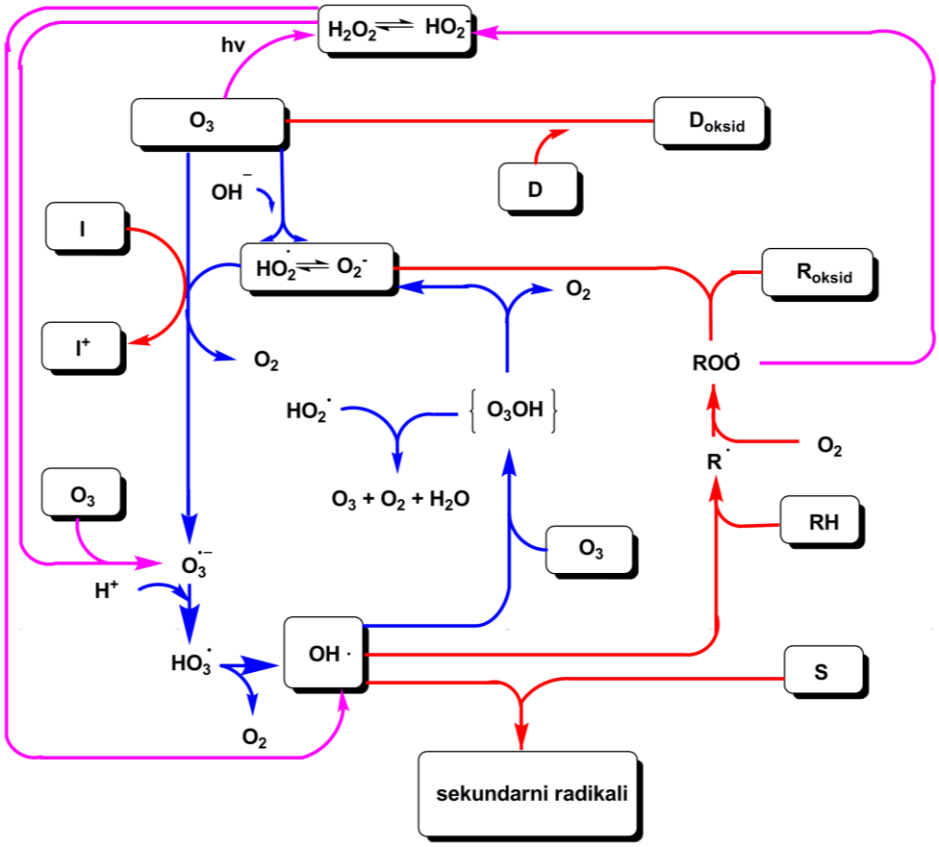
$$CH_3CH_2OH + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3C^{\bullet}HOH + H_2O \text{ (36)}$$

2) transfer elektrona

$$CO_3^{2-} + OH^{\bullet} \rightarrow CO_3^{\bullet -} + OH^- \text{ (37)}$$

3) radikalska adicija

$$C_6H_5 - OH + OH^{\bullet} \rightarrow C_6H_4(OH) - OH \quad (38)$$



***Slika 28**: Razgradnja ozona u otpadnoj vodi*

Na *Slici 28* su prikazani procesi razgradnje ozona u otpadnoj vodi. Stabilnost ozona u vodi zavisi od prisustva supstanci koje inciraju (HO_2^-, Fe^{2+}, OH^-), promovišu (O_3, primarni alkoholi) i/ili inhibiraju (CO_3^{2-}, HCO_3^-, tercijarni alkoholi) njegovo raspadanje. (Hoigné, 1998) Reakcije koje se dešavaju bez svetlosti su označene plavom bojom, a reakcije koje se dešavaju bez svetlosti a u prisustvu reaktivnih vrsta su označene crvenom bojom. D je komponenta koja direktno reaguje sa ozonom; I je komponenta koja reaguje sa ozonom reakcijom transfera elektrona i produkuje ozonide (inicijator razlaganja ozona); RH je promoter razlaganja ozona; S je hvatač $OH^{\bullet}$ radikala. Propagacija lančane reakcije može biti reakcija RH sa –OH i formiranje organoperoksidnog radikala, $ROO^{\bullet}$. Terminacija lančane reakcije može biti preko reakcije S sa –OH i formiranja sekundarnog

radikala, φ, koji ne učestvuje u lančanoj reakciji. Dodatne reakcije koje se dešavaju u ovom sistemu su označene ružičastom bojom. (Masten, Davies, 1994)

Kao što se sa slike može videti, raspadanjem ozona dolazi do generisanja vodonik-peroksida koji u reakciji sa ozonom daje radikale i inicira propagacioni mehanizam. Treba naglasiti da je vodonik-peroksid detektovan tokom reakcija ozonizacije u vodi, i to u prisustvu i odsustvu organskih vrsta kao što su huminske kiseline ili aromatične komponente. (Nakamuro et al., 1990) Iz ovoga se može zaključiti da sam proces ozonizacije bez drugih agenasa može biti uključen u AOP-e. (Tarr, 2003)

Pošto je OH^- promoter razgradnje ozona, polu-život ozona je veoma kratak u alkalnim uslovima. Zbog toga se na višim pH favorizuje raspad ozona, tj. generisanje $OH^{\bullet}$ i indirektna ozonizacija.

Ozon je prvi put upotrebljen krajem 19. veka kao dezinfekciono sredstvo u tretmanu voda, bolnicama i istraživačkim centrima. (Le Paulouë, Langlais, 1999) Počeo je intenzivno da se koristi u tretmanu voda od 1970. kada su otkriveni trihalometani i drugi hloroorganski produkti nastali hlorisanjem vode. Pošto je ozon moćan, elektrofilan agens, utvrđeno je da primena ozona pre hlorinacije značajno smanjuje količinu formiranih trihalometana. (Langlais et al., 1991) Od sredine osamdesetih godina potreba za ispunjavanjem regulativa vezanih za zaštitu životne sredine je dovela do nove primene ozona u unapređenim oksidacionim procesima za uklanjanje organskih zagađivača.

Ozon se danas koristi u tretmanu industrijskog otpada (pulpe, u industriji papira), pesticida (Acero et al., 2000), boja, za dezinfekciju vode. Veliko ograničenje za primenu ozonizacije je skup proces generisanja ozona i kratak polu-život, zbog čega ozon mora biti proizveden na mestu upotrebe. Efikasnost procesa zavisi od transfera mase gas-tečnost, što je teško postignuti zbog male rastvorljivosti ozona u vodenim rastvorima. Da bi se to rešilo danas se razvijaju statični mikseri kako bi povećali transfer mase. Kako bi se povećala efikasnost procesa ozonizacije danas se ozon koristi u kombinaciji sa drugim agensima kao što su: fotoliza ozona (O_3/UV), perozon ($O_3 + H_2O_2$), katalitička ozonizacija. Cilj ovih AOP-a je produkcija što veće količine hidroksilnih radikala. (Gogate, Pandit, 2004)

Uspešnost degradacije pesticida ozonizacijom zavisi od strukture pesticida. Konstante brzina reakcija pesticida sa ozonom se nalaze u širokom opsegu (pet redova veličine). (Gunten, 2003) Najmanja reaktivnost je primećena kod endrina, acikličnog pesticida sa hlorosupstituisanom dvostrukom vezom, atrazina i alahlora. Sa druge strane

brzine reakcija sa karbofuranom su veće zbog prisustva amino grupe, kod dinoseba takođe, zbog prisustva fenolne strukture. (Hoigné, Bader, 1983)

2.5.6 Katalizatori

U cilju što efikasnijeg generisanja hidroksilnih radikala pored oksidativnih vrsta koriste se katalizatori kao što su metali, metalni oksidi, fotoni i ultrazvuk. Kod reakcije katalize se u reakciji unosi katalizator sa ciljem povećanja produkcije hidroksilnih radikala. Druga funkcija katalizatora je da olakša kontakt između dva reaktanta. Na površini katalizatora lakše dolazi do hemijske reakcije nego u rastvoru. Katalizatori se u reakcijama ne menjaju, oni snižavaju energiju aktivacije. Mogu se podeliti u dve grupe: homogeni katalizatori (reaktanti i katalizator su iste faze) i heterogeni katalizatori (reaktanti i katalizator se nalaze u različitim fazama). Kod heterogenih katalizatora je poželjno da površina katalizatora bude što veća. (Tang, 2004)

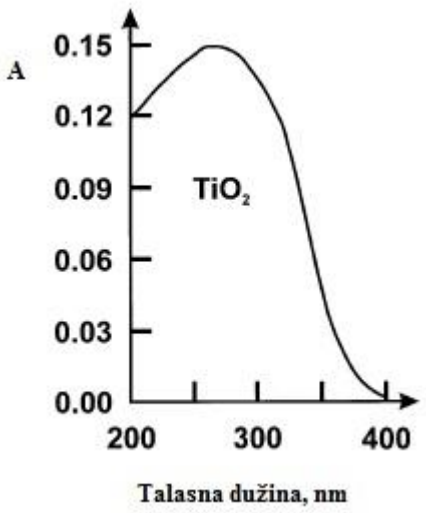
2.5.6.1 Fotokataliza

Termin fotokataliza uključuje nekoliko fenomena u vezi sa fotonima i katalizatorom. (Kisch, 1994) Kod metala (ili poluprovodnika) najviši energetski nivo je polupopunjen i elektronima je potrebna mala količina energije kako bi prešli u prazan nivo. Ovaj proces predstavlja osnovu provodljivosti na sobnoj temperaturi. Kod izolatora valentni elektroni u potpunosti popunjavaju nivo koji se naziva valentna zona, tako da se sledeći viši energetski nivo koji je nepopunjen naziva provodni nivo (provodna zona). Kod savršenog kristala energijska zona koja razdvaja najviši nivo valente zone od najnižeg nivoa provodne zone je zabranjena zona. Njena širina predstavlja energiju prelaza između elektronskih stanja (*eng. band gap*). Kod poluprovodnika je ova zona (< 4 eV) manja nego kod izolatora, u skladu sa njihovim imenima. Apsorpcija fotona kod poluprovodnika dovodi do prelaza elektrona iz valente zone u provodnu zonu. Ovakav elektron za sobom ostavlja šupljinu. (Tarr, 2003)

Titan-dioksid (TiO_2) je jedan od najčešće korišćenih katalizatora za heterogenu fotokazalizu. On je vrlo aktivan, fotostabilan, netoksičan i komercijalno dostupan. Danas se koristi kao beli pigment, u industriji hrane i farmaceutskoj industriji. (Tarr, 2003) U prirodi se može naći u tri kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit. (Kirk-Othmer, 1996)

Njegov sastav zavisi od temperature, i na temperaturama iznad 900 K anatas prelazi i rutil. TiO_2 je nerastvoran u vodi i u razblaženim kiselinama, ali se sporo rastvara u vrućoj sumpornoj kiselini. (Remy, 1973) Ima visoku površinsku aktivnost i stabilnost prema koroziji. Komercijalna produkcija ovog belog pigmenta je započela još 1900.godine.

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 jako zavisi od kristalne strukture i veličine čestica. (Pecchi et al., 2001) Od svih modifikacija samo anatas pokazuje fotokatalitičku aktivnost sa razmakom između valente i provodne zone od 3,2 eV. (Riegel, Bolton, 1995) Najveći broj fotokatalitičkih istraživanja se vrši na katalizatoru *Degussa P-25* TiO_2. Ovaj materijal se sastoji od oko 80% anatasa i 20% rutila i ima specifičnu površinu od oko 55 m^2/g, dok je veličina čestica između 25 i 35 nm. Pošto je veličina čestica u nano opsegu problem je uklanjanje ovih čestica iz rastvora. Ovaj problem se prevazilazi ukoliko se izvrši imobilizacija TiO_2 na različitim supstratima bez gubljenja fotokatalitičke aktivnosti. (Kominami et al., 2001) Komerijalni materijal *Degussa P-25* TiO_2 se do sada pokazao kao superiorniji u odnosu na sintetički dobijene TiO_2 u pogledu fotokatalitičke aktivnosti za degradaciju organskih supstrata. (Piscopo et al., 2001)



***Slika 29**: Ekstincioni spektar polidispergovanog TiO_2 sa 150 mg/L Degussa P-25 TiO_2 Salinaro et al. (1999), p. 329*

UV ekstinkcioni spektar koloidnog vodenog rastvora TiO_2 je prikazan na *Slici 29*. TiO_2 počinje da apsorbuje elektromagnetno zračenje ispod 400 nm, što se i očekuje uzimajući u obzir vrednosti razmaka između valente i provodne zone. (Oppenländer, 2003)

Najvažnije reaktivne vrste koje nastaju u reakcijama fotokatalize su hidratisani elektroni, atomi vodonika i hidroksilni radikali.

Inicijalna reakcija u fotokatalitičkim procesima je apsorpcija zračenja i formiranje parova elektron-šupljina.

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \text{ (39)}$$

Redukciona moć formiranih elektrona može dovesti do redukcije nekih metala i rastvorenog kiseonika i formiranja superoksidnih radikalskih jona $O_2^{\bullet-}$. Nastale šupljine mogu oksidovati adsorbovanu vodu ili OH^- do hidroksilnih radikala, $OH^{\bullet}$.

$$TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} + H^+ \text{ (40)}$$

$$TiO_2(h^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} \text{ (41)}$$

Ove reakcije su jako važne u oksidativnim degradativnim procesima zbog visoke koncentracije vode ili OH^- jona koji se adsorbuju na površinu katalizatora.

Ukoliko se substrat adsorbuje može biti direktno oksidovan transferom elektrona:

$$TiO_2(h^+) + RX \rightarrow TiO_2 + RX^{\bullet+} \text{ (42)}$$

Na žalost, veliki broj parova elektron-šupljina se rekombinuje smanjujući kvantni prinos.

U prisustvu kiseonika adsorbovane kiseonične vrste će biti akceptori elektrona, i dolaziće do formiranja superoksidnih radikala, koji u prisutvu protona može nagraditi hidroperoksil radikal $HO_2^{\bullet}$.

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-} \text{ (43)}$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \text{ (44)}$$

U vodi može doći do kombinovanja dva hidroperoksil radikala $HO_2^{\bullet}$ i tom prilikom se može dobiti vodonik-peroksid i kiseonik (reakcija disproporcionisanja).

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \text{ (45)}$$

Nastali voodnik-peroksid se može ponašati kao hvatač elektrona iz provodne zone katalizatora ili iz superoksida i na taj način se redukovati do hidroksilnog radikala $OH^{\bullet}$ i hidroksidnog jona OH^{-}.

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- \quad (46)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- + O_2 \quad (47)$$

Hidroksilni radikali $OH^{\bullet}$ se mogu dobiti redukcijom kiseonika.

$$O_2 + H^+ + 3e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- \quad (48)$$

Za praćenje formiranih $HO_2^{\bullet}$ radikala se koristi tehnika elektron spin rezonancije (*eng. Electron Spin Resonance, ESR*). (Soria et al., 1993; Hanna, Mason, 1992) Danas se istraživanja kreću u smeru dobijanja modifikovanog TiO_2 sa širim apsorpcionim spektrom i mogućnošću primene sunčevog zračenja.

Reakcije na površini katalizatora se baziraju na formiranju radikala iz kiseonika, vode ili organskih komponenti koje su bogate elektronima. (Litter, 1999) Ukupan proces koji se dešava na površini katalizatora se može podeliti u pet koraka:

1) transfer reaktanata do površine katalizatora,
2) adsorpcija bar jednog reaktanta na površinu katalizatora,
3) reakcija u adsorbovanoj fazi,
4) desorpcija produkata,
5) uklanjanje produkata iz međuprostora.

S obzirom na to da procesi adsorpcije i desorpcije zavise od temperature, ona ima važnu ulogu na brzinu reakcije u fotokatalizi. (Fu et al., 1995; Selvaggi, 2002)

Najvažniji parametri koji će uticati na proces fotokatalitičke degradacije su:

- *Količina i vrsta katalizatora*. Koncentracija katalizatora mora biti optimalna (Kulkarni, 1998; Andreozzi et al., 2000; Sakthivel et al., 2000; Dijkstra et al., 2001; Gogate, Pandit, 2002) u suprotnom višak katalizatora može trošiti višak foto-energije. Ova optimalna vrednost će takođe zavisiti od tipa i koncentracije polutanata, kao i od brzine generisanja radikala.

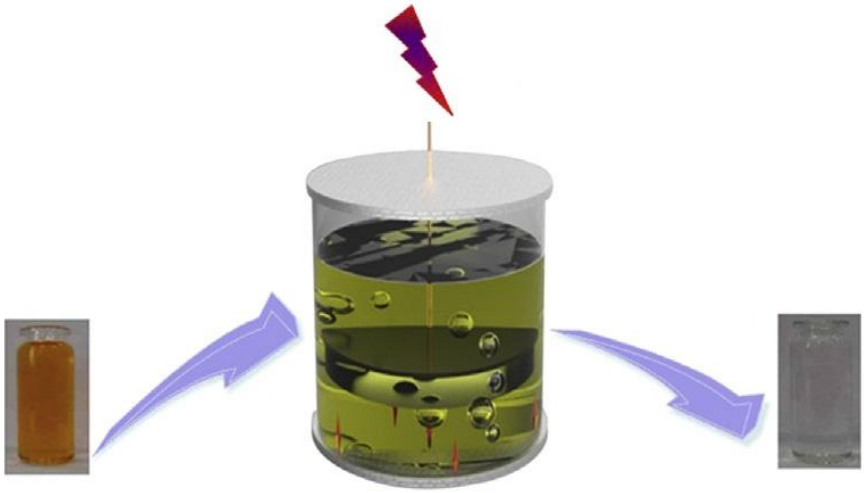
- *Dizajn reaktora.* Dizajn reaktora treba biti takav da dolazi do uniformne iradijacije celokupne površine katalizatora. (Mukherjee, Ray, 1999)
- *Talasna dužina svetlosti.* Talasna dužina svetlosti mora biti odgovarajuća „band gap-u" katalizatora. Za TiO_2 band gap je 3,02 eV, pa je idealna talasna dužina na 400 nm. (Herrmann, 1999)
- *Inicijalna koncentracija reaktanta.* Kod visoko koncentrovanih efluenata neće doći do degradacije, pa je razblaženje neophodno.
- *Temperatura.* Fotokatalitički sistemi obično rade na sobnoj temperaturi, ali može doći do povećanja temperature usled oslobađanja energije tokom procesa rekombinacije elektron-šupljina. Na temperaturama iznad 80^0C dolazi do drastične redukcije brzine reakcije. Tada dolazi do egzotermičke adsorpcije molekula zagađivača što dovodi do smanjenja brzine reakcije. Na temperaturama od 20 – 80^0C primećena je mala zavisnost brzine degradacije od temperature. (Zeltner et al., 1993; Fox, Duley, 1993; Hofstadler et al., 1994; Andreozzi et al., 2000)
- *pH vrednost.* pH ima kompleksan efekat na brzinu fotokatalize, i generalno će zavisiti od vrste zagađivača kao i od tačke nultog naelektrisanja (*eng. Zero Point Charge, zPc*) katalizatora, odnosno od elektrostatičke interakcije između katalizatora i zagađivača. Maksimalna adsorpcija zagađivača, a samim tim i najveća brzina degradacije će biti blizu zPc vrednosti katalizatora. (Chen, Ray, 1998; Subramanian et al., 2000) Kod zagađivača koji su slabe kiseline brzina fotokatalitičke degradacije će biti veća na nižim pH vrednostima. (Vohra, Davies, 2000; Tanaka et al., 2000; Andreozzi et al., 2000) Zagađivači koji podležu hidrolizi u baznim uslovima mogu pokazati povećanje brzine degradacije u ovim pH uslovima. (Choi, Hoffmann, 1997; Tanaka, Saha, 1994; Trillas et al., 1996)
- *Aeracija.* Prisustvo elektron akceptora je preporučljivo za prevenciju rekombinacije elektron-šupljina i za mešanje rastvora. (Yamazaki et al., 2001)
- *Jonske vrste.* Prisustvo jona može uticati na proces degradacije, i to adsorpijom kontaminanata; reakcijom sa hidroksilnim radikalima i/ili apsorpcijom UV svetlosti. Ovo je jako važan uticaj naročito u realnim uzorcima vode koji sadrže rastvorene jone. Može se uopšteno reći da CO_3^{2-},

HCO_3^- (hvatači radikala) i Cl^- (utiču na adsorpciju) imaju štetan uticaj na degradacioni proces, dok anjoni kao što su SO_4^{2-}, PO_4^{3-} i NO_3^- imaju neznatan uticaj na proces degradacije. (Yawalkar et al., 2001)

Fotokataliza predstavlja jedan od najuspešnijih AOP-a za degradaciju organskih zagađivača. (Ajona, Vidal, 2000; Blake, 2000) Jedna od najznačajnijih primena fotokatalize je u tretmanu pesticida. Veliki broj pesticida je tretiran, uključujući hlorovane pesticide, pesticide na bazi fosfornih jedinjenja, karbamidne, tiokarbamidne i triazinske pesticide. (Ormad et al., 2010; Calza et al., 2008; Pichat et al., 2007; Terashima et al., 2006)

2.5.7 Plazma tretmani

Kako remedijacija otpadnih voda postaje globalni problem razvoj inovativnih unapređenih oksidacionih procesa za tretman voda predstavlja veliki izazov. Plazma tehnologije su jako efikasne, kompatibilne sa životnom sredinom, i smatraju se veoma obećavajućim za tretman otpadnih voda (*Slika 30*). U cilju povećanja efikasnosti u poslednje vreme veliku pažnju istraživača privlači kombinovanje plazma tehnologije sa katalizatorima. (Jiang, et al., 2014)



***Slika 30**: Ilustracija tretmana otpadne vode plazmom*

Plazma je jonizovani gas, koji se sastoji od elektrona, jona, slobodnih radikala i neutralnih molekula. Često se naziva četvrtim stanjem materije. Sa povećanjem

temperature molekuli se transformišu sledećim redosledom: čvrsto stanje, tečnost, gas i na kraju plazma, čime se objašnjava izraz četvrto stanje materije. Naelektrisanje koje potiče od slobodnih elektrona čini plazmu jako provodnom (ponekad više od zlata ili bakra) i veoma reaktivnom prema elektromagnetnom polju. Smatra se da je 99% vidljivog dela univerzuma sastavljeno od plazme. Prvi put je izraz „plazma“ upotrebio Irving Langmuir 1928. godine, tako što ga je ovaj višekomponentni, jako reaktivni jonizovani gas podsetio na krvnu plazmu. (Fridman, 2008)

Plazme se nalaze u prirodi, ali se takođe uspešno mogu proizvesti u laboratorijskim ili industrijskim uslovima. Primeri plazme u prirodi su sunčeva korona, solarni vetrovi, magline, Zemljina jonosfera, munje. Plazme imaju veliki broj primena, uključujući termonuklearnu sintezu, elektroniku, lasere, fluorescente lampe... Danas se većina kompjuterske tehnologije, televizora i mobilnih telefona zasniva na plazma tehnologiji. U hemiji je plazma takođe našla primenu, zahvaljujući sledećim važnim karakteristikama:

1) temperatura i energijska gustina plazme je značajno veća od onih koji se koriste u konvencionalnim hemijskim tehnologijama,

2) plazme mogu produkovati veoma visoke koncentracije energetski i hemijski reaktivnih vrsta (elektrone, jone, atome i radikale, ekscitovana stanja i fotone različitih talasnih dužina),

3) plazma sistemi su daleko od termodinamičke ravnoteže. (Fridman, 2008)

Plazme generisane pražnjenjem u gasu mogu nastati pri širokom opsegu pritisaka, temperatura elektrona i gustina. Temperature plazme dobijene u laboratorijskim uslovima se kreću od sobnih temperatura do temperatura koje se mogu porediti sa unutrašnjošću zvezda. Plazme koje su našle praktičnu primenu imaju temperature elektrona 1 – 20 eV, i gustine u opsegu $10^6 – 10^{18}$ cm^{-3}. (1 eV iznosi oko 11 600 K) (Fridman, 2008)

2.5.7.1 Termalne i netermalne plazme

Kao i u svakom gasu, temperatura plazme je određena prosečnom energijom čestica iz kojih se sastoji i njihovim stepenima slobode (translaciona, rotaciona i vibraciona energija). Kod električnih pražnjenja koja se generišu u laboratorijskim uslovima energija električnog polja se prvo akumulira u elektronima, a zatim se prenosi sa elektrona na teže čestice. Elektroni dobijaju energiju preko električnog polja i prenose tu energiju sudarom

sa težim česticama (Džulovo zagrevanje). Temperaturna razlika između elektrona i čestica usled Džulovov zagrevanja sudarom je proporcionalna kvadratu odnosa električnog polja (E) i pritiska (p), E/p. Samo u slučaju malih vrednosti E/p temperature elektrona i čestica su bliske. Ovo je osnovni uslov za lokalni termodinamičku ravnotežu u plazmama. Plazma koja je u ovom stanju ravnoteže može biti karakterisana određenom temperaturom u svakoj tački prostora. Jonizacija i hemijski procesi u ovakvim plazmama su određeni temperaturom (indirektno električnim poljem preko Džulovog zagrevanja). Ovakvi tipovi plazme se nazivaju *termodinamički ravnotežne plazme*. Primer ovakve plazme je solarna plazma (*Slika 31*). (Fridman, 2008)

Veliki broj plazmi se nalazi daleko od ove termodinamiče ravnoteže i karakteriše se višestrukim razlikama u temperaturi koje su povezane sa česticama i različitim stepenima slobode. Jonizacija i hemijski procesi u ovim neravnotežnim plazmama su direktno određeni temperaturom elektrona i nisu osetljivi na termalne procese i temperaturu gasa. Neravnotežne plazme ovog tipa se nazivaju *termodinamički neravnotežne plazme*. Primer ovakve plazme u prirodi je *Aurora borealis* (*Slika 31*). (Fridman, 2008)

***Slika 31**: Termodinamički ravnozežna plazma (solarna plazma) i termodinamički neravnotežna plazma (Aurora borealis)*

Kod većine neravnotežnih plazmi temperatura elektrona je oko 1 eV (oko 10 000K), dok je temperatura gasa bliska sobnoj temperaturi. Ove plazme se obično generišu pri niskim pritiscima ili u različitim pulsnim sistemima pražnjenja. Interesantno je što obe plazme imaju najvišu temperaturu na 1 eV, što je oko 10% ukupne energije

potrebne za jonizaciju. Temperatura potrebna za hemijske procese je oko 10% ukupne energije, što je Arenijusova energija aktivacije. (Fridman, 2008)

Električno pražnjenje se može posmatrati kao sistem od dve elektrode koje se nalaze u staklenoj cevi i povezane su na izvor struje. Cev može biti ispunjenja različitim gasovima. Kada se dovede napon na ove dve elektrode i povećava, struja naglo počinje da raste na određenom naponu koji je dovoljno visok da izazove lavinu elektrona. Ako je pritisak dovoljno nizak okolna sredina pokazuje veliki otpor struji, dolazi do nastanka tinjavog pražnjenja. Ovo niskostrujno, visokonaponsko pražnjenje se široko koristi za generisanje neravnotežnih plazmi. (Fridman, 2008)

Električna pražnjenja, koja se dešavaju u vazduhu ili kiseoničnom okruženju, indukuju konverziju kiseonika u ozon. Pored ozona, električna pražnjenja u vazduhu proizvode različite aktivne hemijske vrste, kao što su: $O^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$, $N^{\bullet}$, $O_3^{\bullet}$, $N_2^{\bullet}$, $N^{\bullet}$, OH^{-}, O_2^{-}, O^{-}, O_2^{+}, N_2^{+}, N^{+}, O^{+}, itd. Ove vrste su kratkoživeće i brzo se raspadaju kada se ozonom obogaćen vazduhom/kiseonikom uvodi u vodu. Međutim, ako je reaktor dizajniran tako da se pražnjenje odvija na bliskoj dodirnoj površini sa vodom, odnosno neposredno iznad nivoa vode, neke od ovih vrsta se mogu dobiti u vodi i uništavati zagađivače.

U zavisnosti od načina distribucije plazme, električna pražnjenja sa tečnostima se mogu podeliti u tri grupe: električna pražnjenja iznad površine tečnosti, direktna pražnjenja u tečnosti, i pražnjenja u gasu/mehurićima u tečnosti. (Locke et al., 2005)

Postoje više različitih pražnjenja koja se generišu pri različitim uslovima, korona (Lukes et al., 2004; Lukes et al., 2005; Grabowski et al., 2006; Grabowski et al., 2007; Magureanu et al., 2008a) mikrotalasno pražnjenje, luk (Abdelmalek et al., 2004; Ghezzar et al., 2007), radiofrekventno pražnjenje. (Tichonovas et al., 2013) Od netradicionalnih ali praktično veoma primenjivih treba istaći netermalno, visokonaponsko dielektrično barijerno pražnjenje na atmosferskom pritisku (*eng. Dielectric Barrier Discharge, DBD*). (Kuraica et al., 2004; Bubnov et al., 2006; Magureanu et al., 2008b; Tang et al., 2009)

Plazma se koristi i u tretmanu voda. Neravnotežna plazma je korišćena u tretmanu različitih organskih zagađivača: lekova (Liu et al., 2012; Magureanu et al., 2010; Magureanu et al., 2011; Lou et al., 2012), fenola (Zhang et al., 2008; Hayashi et al., 2000; Lukes et al., 2005; Grabowski et al., 2006), boja (Ghezzar et al., 2007; Grabowski et al., 2007; Magureanu et al., 2008a; Magureanu et al., 2008b, Dojčinović et al., 2011; Reddy et al., 2013), pesticida (Feng et al., 2008; Jović et al., 2013).

2.5.7.2 Generisanje reaktivnih vrsta

Kada molekuli vode dođu u kontakt sa električnim pražnjenjem dolazi do generisanja $OH^{\bullet}$ i $H^{\bullet}$ radikala, putem disocijacije, jonizacije i vibraciono/rotacione ekscitacije molekula vode. (Joshi et al., 1995)

disocijacija: $H_2O + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + H^{\bullet} + e^-$ (49)

jonizacija: $H_2O + e^- \rightarrow 2e^- + H_2O^+$ (50)

$H_2O + H_2O^+ \rightarrow OH^{\bullet} + H_3O^+$ (51)

vibraciono-rotacione ekscitacije: $H_2O + e^- \rightarrow H_2O^{\bullet} + e^-$(52)

$H_2O + H_2O^{\bullet} \rightarrow H_2O + OH^{\bullet} + H^{\bullet}$ (53)

$H_2O + H_2O^{\bullet} \rightarrow H_2 + O^{\bullet} + H_2O$ (54)

$H_2O + H_2O^{\bullet} \rightarrow 2H^{\bullet} + O^{\bullet} + H_2O$ (55)

Vibraciono/rotaciono ekscitovani molekuli vode prelaze u niže energijsko stanje preko kojeg mogu biti produkovane neke aktivne radikalske vrste. Hidroksilni radikali su dominantni oksidanti u plazma tretmanima vode.

2.5.7.2.1 *Kiseonične vrste*

Kada se kiseonik izloži električnom pražnjenju može doći do generisanja atoma kiseonika disocijacijom molekulskog O_2 ($E^0_{H2O/O2}$ = 2,42V) i povećanja produkcije $OH^{\bullet}$ radikala.

$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$ (56)

Atom kiseonika može direktno reagovati sa zagađivačima i takođe učestvovati u reakcijama sa O_2 što dovodi do formiranja O_3 ($E^0_{O_3/O_2} = 2{,}07\ V$). (Malik et al., 2001) Ozon, jaka oksidujuća alotropska forma kiseonika, se ponaša kao akceptor transfera elektrona za oksidaciju metalnih jona, kao elektrofil za oksidaciju fenola i drugih aktiviranih aromatičnih komponenti, i kao reagens za dipolnu adiciju (adicijom na C-C višestruke veze). (Glaze, 1987) Ozon je nestabilan i razlaže se dajući $OH^\bullet$ radikale u neutralnim i baznim uslovima. U prisustvu vodonik-peroksida u plazmi (57), ozon može reagovati sa HO_2^- dajući $OH^\bullet$ radikale (58). (Staehelin, 1982)

$$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^- \quad (57)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet -} + OH^\bullet + O_2 \quad (58)$$

Zbog kratkog vremena života ($3{,}7 \cdot 10^{-9}$ s), difuzija $OH^\bullet$ radikala iz zone plazme u vodu se čini nemogućom. (Jiang et al., 2014) Zbog toga može rekombinacijom $OH^\bullet$ radikala doći do nastajanja vodonik-peroksida ($E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1{,}77\ V$). Vodonik-peroksid ne reaguje značajno sa većinom organskih komponenti, ali je značajan zbog toga što povećava ukupnu oksidujuću moć plazme. (Jiang et al., 2014) U prisustvu H_2O_2 dolazi do mnogo veće produkcije $OH^\bullet$ radikala.

2.5.7.2.2 *Redukcione vrste*

Pored oksidujućih vrsta koje nastaju, u plazma tretmanima je detektovano prisustvo reduktivnih vrsta, što nameće zaključak da može doći do reduktivnih mehanizama degradacije. U plazmi može doći do formiranja elektrona iradijacijom vode sa visoko energetskim elektronima. Elektroni su jaka redukciona sredstva ($E^0_{H_2O/e^-} = -2{,}77\ V$). (Lukes et al., 2012)

$H^\bullet$ radikali mogu biti formirani direktnim sudarom elektrona sa molekulima vode, i reakcijom hidriranih elektroda sa kiselinama. $H^\bullet$ radikali su jaki redukcioni agensi ($E^0_{H_2O/H^\bullet} = 2{,}30\ V$) koji stupaju u dva tipa reakcija sa organskim komponentama: adicija vodonika na nezasićene veze i vezivanje vodonika na zasićene komponente. (Neta, 1972)

2.5.7.2.3 *UV zračenje*

Kod svih plazmi kod kojih je prisutna voda dolazi do emisije UV svetlosti kao rezultat relaksacije ekscitovanih vrsta do nižih energetskih stanja. Ove ekscitovane vrste se generišu u sudarima elektrona sa neutralnim molekulima. Kod degradacija organskih molekula (M) dolazi do njihove iradijacije UV svetlom. Organski molekuli apsorbuju ovo zračenje i prelaze u ekscitovano stanje ($M^{\bullet}$). Ovaj ekscitovani molekul se odmah vraća u niže stanje (10^{-9} – 10^{-8} s) prilikom čega dolazi do razlaganja na nove molekule (Joshi, Thagard, 2013; Willberg et al., 1996):

$$M + hv \rightarrow M^{\bullet} \rightarrow proizvodi \quad (59)$$

UV zračenje ne samo da fotolitički degraduje organske molekule već dovodi i do disocijacije vodonik-peroksida i ozona, što ima za posledicu formiranje $OH^{\bullet}$ radikala u plazma sistemu. (Anpilov et al., 2001; Peyton, Glaze, 1988)

2.5.7.2.4 *Piroliza*

Kod plazma tretmana može doći i do pirolize, tj. razlaganja organskih molekula toplotom u odsustvu kiseonika. Kod netermalnih procesa električno pražnjenje indukuje produkciju lokalizovanih regiona visoke temperature. Ova temperatura može dovesti do disocijacije molekula vode do radikala, ali i do pirolize polutanata. Ovi efekti su dominantniji kod termalnih plazmi zbog viših temperatura u celoj zoni pražnjenja. (Nehra et al., 2008)

2.5.7.3 Dielektrično barijerno pražnjenje (*eng. Dielectric Barrier Discharge - DBD*)

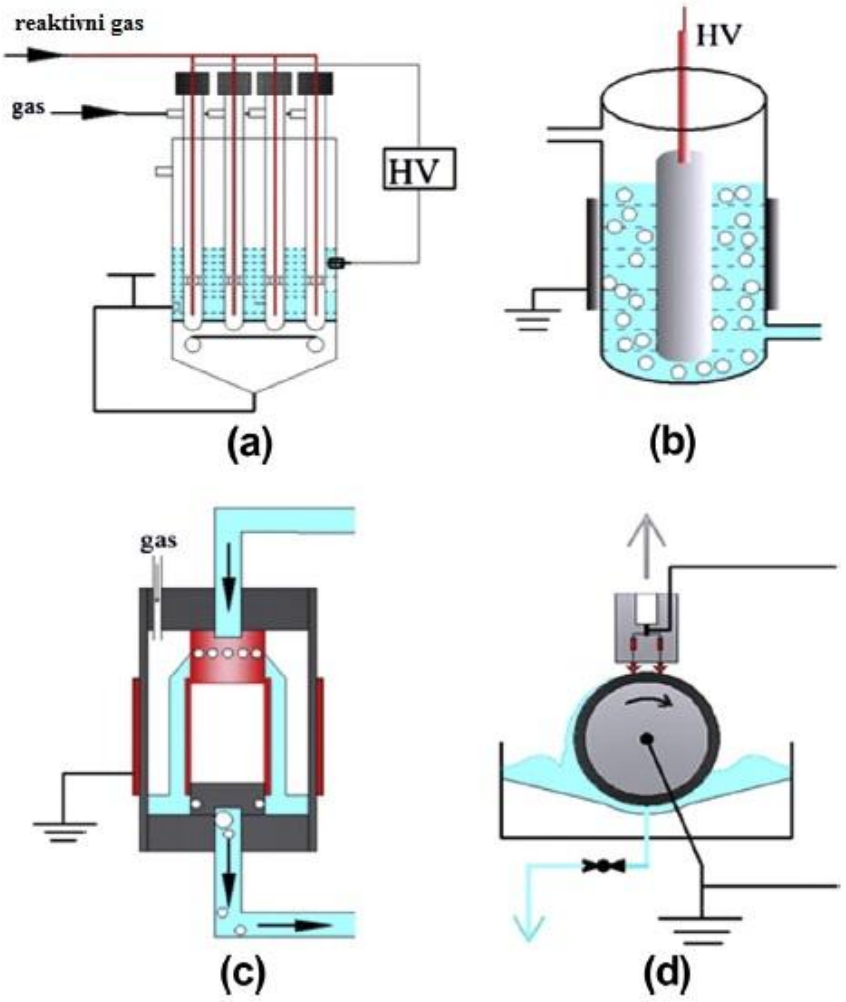
Pražnjenje ovog tipa je bazirano na upotrebi bar jednog dielektrika (staklo, kvarc, keramika, mika ili alumina) u zoni pražnjenja. DBD se koristi za generisanje ozona, u tehnologiji polimera, za degradaciju zagađivača, uklanjanje CO, NO_x, SO_2 i isprarljivih organskih jedinjenja, u biološke i medicinske svrhe. Prvi put je ovakvo pražnjenje primenio Siemens, 1857. godine za generisanje ozona. (Fridman, 2008) Kod ovog tipa

pražnjenja dielektrična barijera sprečava formiranje varnica. Prisustvo dielektrične barijere isključuje mogućnost primene jednosmerne struje, pa DBD reaktori rade sa naizmeničnom strujom frekvencije 0,05 – 500 kHz. Elektrodama se nameće promenljivi napon koji sprečava formiranje varnica, eliminiše nagrizanje i koroziju elektroda, i uniformno distribuiše pražnjenje preko cele površine elektrode. Sloj dielektrika može biti napravljen od stakla, kvarca ili keramike. Kod DBD-a ne postoji uniformno pražnjenje, već nastaje veliki broj mikropražnjenja koja se često pomeraju i interaguju jedno sa drugim. U nekim specijalnim slučajevima, recimo sa helijumom, DBD pražnjenje može biti uniformno bez mikropražnjenja.

Na DBD tehnologiji se bazira generisanje ozona koje se primenjuje u tretmanu otpadnih voda. Veliki broj radikalskih vrsta sa visokim oksidacionim potencijalima se produkuje tokom električnih pražnjenja, ali se većina njih ne može koristiti u tretmanu zagađivača zbog kratkog vremena poluživota.

Skoro su razvijeni DBD plazma reaktori sa *in situ* plazma oksidacionim procesima. (Mok et al., 2008; Wang et al., 2012; Kim et al., 2013; Tichonovas et al., 2013) Kod ovakvih reaktora otpadna voda se ponaša kao uzemljenje, a plazma se generiše u cevi koja je direktno povezana sa rezervoarom vode. Ovakva konfiguracija može pojednostaviti celu aparaturu i smanjiti cenu tretmana. Reaktor izgrađen od strane autora Chen i saradnika (Chen et al., 2009) je razvijen za tretman vode sa četiri ugrađene cevi za generisanje plazme (*Slika 32, (a)*). Pored tradicionalnih reaktora sa paralelnim pločama (Brunet, 1999), reaktora sa žicama-pločama (Marotta et al., 2012), reaktor sa *in situ* električnim pražnjenjem sa cilindričnim šipkama je prikazan na *Slici 32, (b)*. Magureanu i Rybkin su razvili novi koaksijalni cilindrični reaktor kod koga dolazi do formiranja tankog vodenog sloja (*Slika 32, (c)*) (Magureanu et al., 2011; Magureanu et al., 2010; Magureanu et al., 2008b; Bubnov et al., 2006; Grinevich et al., 2011). Takođe je razvijen i reaktor sa rotirajućim bubnjem (*Slika 32, (d)*). (Krause et al., 2011) Kod ovog reaktora okretanjem bubnja dolazi do formiranja vodenog filma debljine oko 0,2 mm na površini bubnja. Ovaj sloj se zatim izlaže plazmi koja se generiše pomoću dve keramičke barijerne elektrode iznad bubnja.

Posebna modifikacija DBD koja radi sa jednom visokonaponskom elektrodom i koristi spoljne provodnike za drugu elektrodu (kao što je ljudsko telo) se naziva DBD sa plutajućom elektrodom (*eng. Floating-Electrode DBD, FE-DBD*). (Fridman, 2008)



***Slika 32**: Uobičajene DBD konfiguracije: (a) reaktor sa cevčicama, (Chen et al., 2009) (b) reaktor sa cilindričnim šipkama, (Reddy, Subrahmanyam, 2012) (c) koaksijalni cilindrični reaktor, (Magureanu, 2011) (d) reaktor sa rotirajućim bubnjem (Krause et al., 2011)*

2.5.7.4 Kombinacije plazma tretmana sa katalizatorima

Kao što se može videti iz prethodnog plazma tehnologija predstavlja efektivnu alternativu u remedijaciji otpadnih voda sa*in situ* generisanim aktivnim vrstama, naročito $OH^{\bullet}$ radikalima. U cilju poboljšanja efikasnosti tretmana koriste se kombinacije plazma tretmana sa različitim katalizatorima. Najviše se koriste katalizatori na bazi ugljenika, metalnih oksida i metala.

2.5.7.4.1 *Ugljenični materijali*

Ugljenični materijali se koriste zbog odlične adsorpcije i specifičnih katalitičkih osobina. (Sun et al., 2012; Bhatnagar et al., 2013) Koristi se aktivni ugalj, ugljenične nanotube i mezoporozni gelovi. (Sano et al., 2011; Sano et al., 2006)

Poznato je da električno pražnjenje generiše oksidujuću sredinu koji sadrži H_2O_2, O_3 i druge reaktivne vrste koje su poželjne u heterogenoj katalizi. Kod ovih procesa aktivni ugalj može fizički i hemijski adsorbovati i organske zagađivače i oksidujuće molekule (O_3 i H_2O_2) zbog velike površinske energije i funkcionalnih grupa. On se takođe može posmatrati kao katalizator za transfer elektrona. (Kurniawan, Lo, 1999) U reakciji sa ozonom, elektroni sa površine ugljenika mogu dovesti do razgradnje ozona što ima za posledicu generisanje $OH^{\bullet}$ radikala. (Sanchez-Polo et al., 2005) Nastali $OH^{\bullet}$ radikali napadaju organske molekule i degraduju ih do neškodljivih proizvoda, kao što su voda i CO_2. Pretpostavljeni mehanizam ovakve degradacije je predstavljen sledećim hemijskim reakcijama (Hao et al., 2009; Kurniawan, Lo, 2009; Sanchez-Polo et al., 2005):

$$O_3 + H - AC - H \rightarrow AC - OH + H_2O_2 \quad (60)$$

$$AC - OH + O_3 \rightarrow AC - O_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (61)$$

$$AC - O_3 \rightarrow O_2 + AC - O^{\bullet} \quad (62)$$

$$AC - O^{\bullet} + O_3 \rightarrow AC + O + O_2^{\bullet} \quad (63)$$

$$AC + H_2O_2 \rightarrow AC^+ + OH^+ + OH^{\bullet} \quad (64)$$

$$AC^+ + H_2O_2 \rightarrow AC + H^+ + HO_2^{\bullet} \quad (65)$$

$$AC + M \rightarrow AC \cdots M \quad (66)$$

$$AC \cdots M + OH^{\bullet} \rightarrow AC + intermedijeri \quad (67)$$

$$intermedijeri + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (68)$$

Ove reakcije na površini aktivnog uglja ukazuju na to da dolazi do kombinacije električnog pražnjenja i aktivnog uglja koja dovodi do procesa autoregeneracije. DBD plazma se pokazala kao primenjiva alternativa za destrukciju organskih zagađivača adsorbovanih na površini aktivnog uglja. (Qu et al., 2009; Tang et al., 2012; Lu et al., 2012)

2.5.7.4.2 *Metalni oksidi*

Od metalnih oksida TiO_2 se najčešće koristi zbog dostupnosti, niske cene, visoke hemijske stabilnosti i niske toksičnosti. (Sahel et al., 2007) Električno pražnjenje, tj. UV svetlost koja nastaje tokom pražnjenja indukuje fotokatalitičku aktivnosti TiO_2. Kod plazma-fotokatalitičkih procesa električno polje sprečava rekombinaciju elektrona i pozitivnih šupljina na površini TiO_2 što dovodi do povećanja efikasnosti procesa. (Li et al., 2007) Ultrazvuk koji se generiše tokom pražnjenja može „čistiti“ površinu katalizatora i povećavati maseni transport reaktanata na čvrstu površinu katalizatora. Kombinacija plazma tretmana i fotokatalize koristi prednosti oba tretmana, i prevazilazi njihove pojedinačne nedostatke.

Kod plazma-fotokatalitičkih procesa neophodno je uvođenje gasa koji sadrži kiseonik zbog toga što je kiseonik elektron akceptor i reaguje sa elektronima dajući superoksidni radikal $O_2^{\bullet-}$. $O_2^{\bullet-}$ može dalje stupati u reakcije redukcije i produkovati željene $OH^{\bullet}$ radikale i vodonik-peroksid. Plazma fotokatalitičke reakcije se mogu prikazati sledećim jednačinama:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (69)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad (70)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (71)$$

$$2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (72)$$

$$H_2O_2 + e^- + H^+ \rightarrow OH^{\bullet} + H_2O \quad (73)$$

Poboljšanje efikasnosti degradacije će zavisiti od koncentracije TiO_2. Prevelike količine TiO_2 će dovesti do povećanja zamućenosti rastvora i sprečiti prodor zračenja iz zone pražnjenja do organskih molekula zagađivača. Takođe, TiO_2 ima ulogu barijere za inicijaciju i progaciju električnog pražnjenja u tečnosti. Optimalna koncentracija TiO_2 se određuje primenom više faktora: intenziteta ulazne energije, geometrije reaktora, veličinom čestica katalizatora, koncentracijom polutanata, kao i hidrodinamikom gasa/vode. (Jiang et al., 2014)

2.5.7.4.3 *Metalni joni*

Prilikom električnog pražnjenja veliki broj kratkoživećih reaktivnih vrsta i UV zračenje nastaje u zoni pražnjenja. Intermedijeri koji nastaju prilikom oksidacije organskih molekula plazmom su hidrofilne karboksilne kiseline koje su ograničene direktnom difuzijom u jako hidrofobnu zonu gas-tečnost, u kojoj su dominantne reaktivne vrste. (Yin et al., 2009; Feng et al., 2008; Wu et al., 2001) U cilju povećanja efikasnosti plazma tretmana dodaju se soli gvožđda (II) ili drugih metala. Soli gvožđa mogu katalitički transformisati H_2O_2 do $OH^{\bullet}$ radikala u Fentonovoj reakciji. (Venny, Gan, 2012) Fentonova reakcija u plazma sistemima se može aktivirati i UV zračenjem.

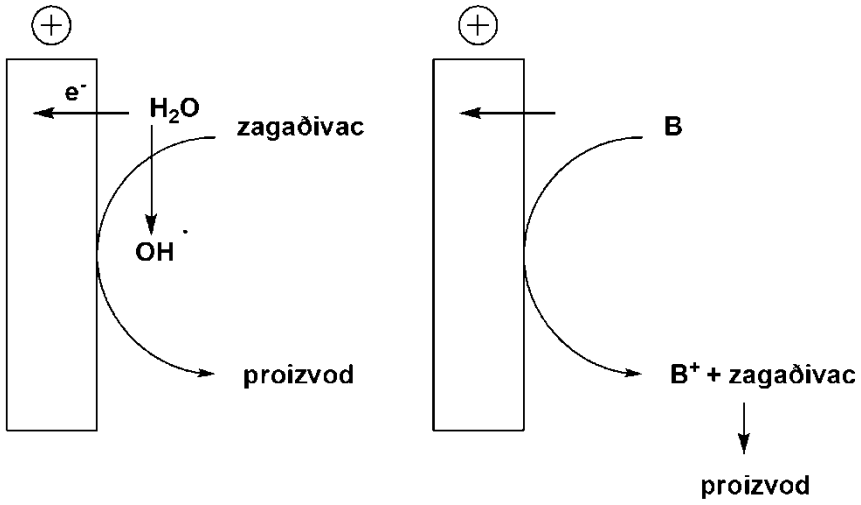
Još neke supstance koje se koriste kao katalizatori u plazma tretmanima su hitin iz ostriga, silika gel, zeoliti i pirit. (Kušić et al., 2005a; Njoyim et al., 2009; Kušić et al., 2005b; Peternel et al., 2006; Njoyim-Tamungang et al., 2011)

2.5.8 Elektrohemijska degradacija

U poslednjih 30 godina je razvijen veliki broj elektrohemijskih tehnika koje se primenjuju za degradaciju organskih zagađivača. (Martinez-Huitle, Ferro, 2006; Martinez-Huitle et al., 2008; Martinez-Huitle et al., 2004; Quiroz et al., 2005; Quiroz et al., 2006; Cordeiro et al., 2013; Arapoglou et al., 2003; Malpass et al., 2006; Alves et al., 2012; Miwa et al., 2006; Samet et al., 2010)

Samo mali broj konvencionalnih metoda je povezan sa direktnom elektrolizom polutanata na elektrodi. Ovaj proces se može dešavati direktnim transferom elektrona do

(redukcija) ili od (oksidacija) organskog molekula, ili hemijskom reakcijom polutanata sa prethodno elektrogenerisanim vrstama. Većina elektrohemijskih metoda se bazira na indirektnoj elektrolizi kod koje zagađivač reaguje sa aktivnim vrstama koje se generišu na elektrodi. Dva tipa elektrohemijskih procesa su prikazana na *Slici 33*. U prvom slučaju je prikazana direktna elektroliza anodnom oksidacijom kod koje zagađivač reaguje sa adsorbovanim $OH^{\bullet}$ radikalom (koji nastaje oksidacijom vode na anodi) na površini elektrode, koja ima visoki nadnapon za kiseonik. U drugom slučaju je prikazan proces indirektne elektrolize gde zagađivač reaguje sa elektrogenerisanim reagensom B^{+} koji nastaje oksidacijom B na elektrodi. (Rajeshwar, Ibanez, 1997)



***Slika 33**: Šema različitih elektrohemijskih tretmana polutanata*

Korišćenje elektrohemijskih tehnika u tretmanu otpadnih voda ima sledeće prednosti:

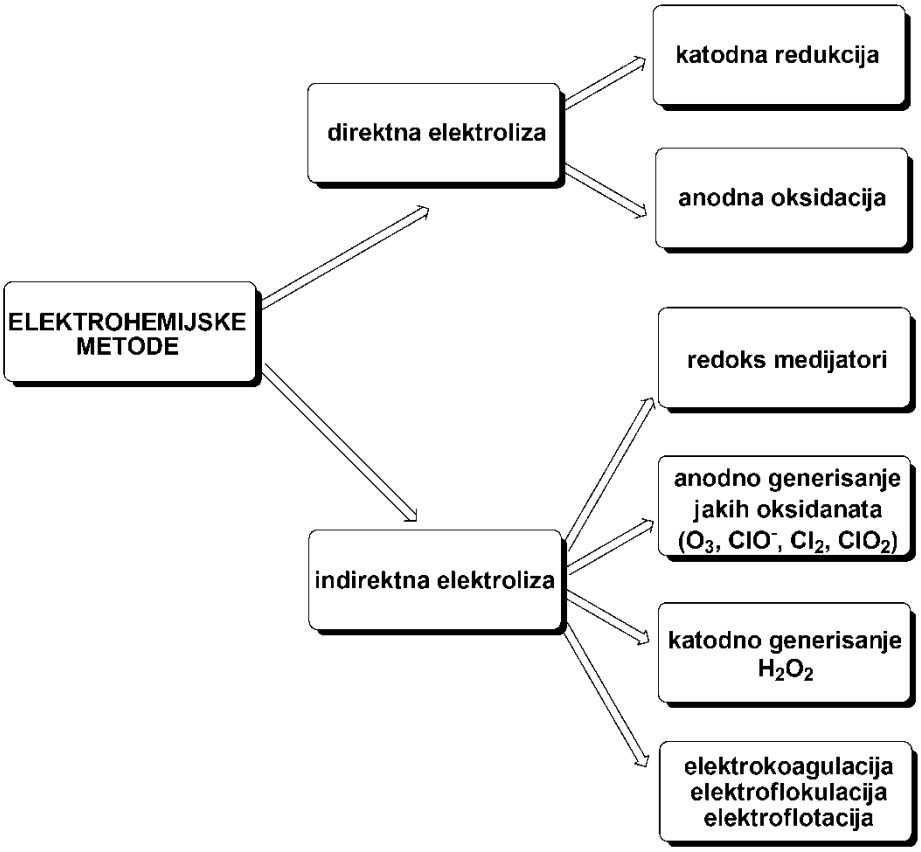
1) *Ekološki kompatibilan proces*. Glavni reagens je elektron, koji je čist reagens.

2) *Prilagodljivost*. Elektrohemijski tretmani se mogu koristiti u remedijaciji čvrstih, tečnih ili gasovitih zagađivača, može se primeniti veliki broj reaktora i elektrodnih materijala. Isti reaktor se može koristiti za različite elektrohemijske reakcije, a elektrohemijski procesi mogu biti primenjivi na nivoima od laboratorije do fabrika, omogućavajući da se zapremina tretiranog rastvora menja od mililitara do litara. (Pletcher, Walsh, 1993)

3) *Sigurnost.* Elektrohemijski procesi su generalno bezbedni zbog blagih uslova koji se koriste i malih i bezopasnih količina dodatih hemikalija.

4) *Energetska efikasnost*. Elektrohemijski procesi se mogu odigravati na niskim temperaturama i pritiscima. Elektrode i elektrohemijske ćelije se mogu tako dizajnirati kako bi imali minimalne gubitke struje zbog loše distribucije i pada napona. Ukoliko se pravilno dizajnira proces može biti prilično jeftin. (Tarr, 2003)

Podela elektrohemijskih metoda koje se koriste u tretmanu organskih zagađivača je prikazana na *Slici 34*.



***Slika 34**: Klasifikacija elektrohemijskih metoda koje se koriste za uklanjanje organskih zagađivača iz otpadnih voda*

Procesi direktne elektrohemijske degradacije uključuju konvencionalne tehnike katodne redukcije i anodne oksidacije. Indirektni procesi koriste redoks medijatore kao reverzibilno generisane reagense kao i oksidante koji nastaju ireverzibilnim generisanjem na anodi (O_3, ClO^-, Cl_2 i ClO_2) ili katodi (H_2O_2). Ostali indirektni elektrolitički procesi uključuju konvencionalne metode separacije, kao što su elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektroflokulacija. (Tarr, 2003)

2.5.8.1 Katodna redukcija

Direktna elektroredukcija organskih zagađivača na odgovarajućim katodama je metod koji se može koristiti za dehlorinaciju zagađivača iz otpadnih voda. Mnoge hlorovane komponente se proizvode u industriji i koriste kao rastvarači, pesticidi... Tokom katodne redukcije dolazi do sporedne reakcije nastajanja vodonika pa se stoga moraju koristiti katode sa velikim nadnaponom za vodonik. (Rajeshwar, Ibanez, 1997; Byker, 1987; Bachmann et al., 1991) Različiti materijali se mogu koristiti kao katode: Pb, Hg, Pt, Cu, Ni, Ti, TiO_2. (Mazur, Weinberg, 1987; Kulikov et al., 1996)

2.5.8.2 Anodna oksidacija

Anodna oksidacija se koristi za sintezu brojnih organskih i neorganskih jedinjenja. Međutim, ova tehnika se može koristiti i za uklanjanje organskih zagađivača. (Tarr, 2003) Električna struja indukuje redoks reakcije na površini elektroda koje dovode do transformacije i destrukcije organskih komponenti. (Rivera et al., 2011)

Postoje dva principa anodne oksidacije:

1) direktna anodna oksidacija (direktan transfer elektrona do anode) koja daje veoma slabu dekontaminaciju,

2) hemijska reakcija sa elektrogenerisanim vrstama koje nastaju pražnjenjem vode na anodi, kao što je fizisorbovani „aktivni kiseonik“ (fizisorbovani hidroksilni radikal $OH^{\bullet}$) ili hemisorbovani „aktivni kiseonik“ (kiseonik u rešetci metalnog oksida MO anode). (Brillas et al., 2003)

Anodna oksidacija sa elektrogenerisanim reaktivnim vrtama koje nastaju pražnjenjem vode na anodi se dalje može podeliti na dva principa (Comninellis, 1994; Comninellis, De Battisti, 1996):

- *elektrohemijski konverzioni metod*, kod koje se organski molekuli pomoću hemisorbovanog „aktivnog kiseonika“ selektivno transformišu obično do karboksilnih kiselina, koje se dalje mogu ukloniti biološkim tretmanom (Seignez et al., 1992),
- *metod elektrohemijskog sagorevanja ili spaljivanja* (*eng. electrochemical incineration*), kod koga se organski molekuli pomoću fizisorbovanog

„aktivnog kiseonika“ kompletno mineralizuju, tj. oksiduju do CO_2 i neorganskih jona. (Brillas, 2003)

Usled generisanja $OH^{\bullet}$ radikala kao medijatora u oksidaciji, anodna oksidacija se još i naziva EAOP tehnikom (*eng. Electrochemical Advanced Oxidation Processes*). (Brillas, 2003)

U oba slučaja oksidacije sa elektrogenerisanim reaktivnim vrstama neophodno je da se elektrodama nametnu visoki potencijali za simultanu oksidaciju zagađivača i vode. Da bi se objasnila oba principa oksidacije predloženi su sledeći mehanizmi.

Kod elektrohemijskog konverzionog metoda inicijalna reakcija je oksidacija molekula vode na anodi (M) i nastajanje fizisorbovanog hidroksilnog radikala $OH^{\bullet}$.

$$M + H_2O \rightarrow M(OH^{\bullet}) + H^+ + e^- \quad (74)$$

Ukoliko je u rastvoru prisutna oksidabilna organska vrsta R, fizisorbovani „aktivni kiseonik“ će dovesti do kompletne minezalizacije molekula R.

$$R + M(OH^{\bullet}) \rightarrow CO_2 + H_2O + M + H^+ + e^- \quad (75)$$

Ukoliko su dostupna viša oksidaciona stanja za materijal od koga je sačinjenja anoda može nastati superoksid MO, iznad standardnog potencijala nastajanja kiseonika (E^0 = 1,23 V prema SHE).

$$M(OH^{\bullet}) \rightarrow MO + H^+ + e^- \quad (76)$$

Redoks par MO/M se ponaša kao medijator u oksidaciji organskog molekula R i takmiči se sa sporednom reakcijom generisanja kiseonika preko razlaganja viših oksidnih vrsta.

$$MO + R \rightarrow M + RO \quad (77)$$

$$MO \rightarrow M + 1/2\, O_2 \quad (78)$$

Slabiji oksidant kao ozon se može generisati pražnjenjem vode na anodi (E^0 = 1,51 V prema SHE).

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (79)$$

Reakcija oksidacije $M(OH^{\bullet})$ do O_2 se takmiči sa reakcijom njegove dimerizacije do vodonik-peroksida.

$$M(OH^{\bullet}) \rightarrow M + 1/2\, O_2 + H^+ + e^- \text{ (80)}$$

$$2M(OH^{\bullet}) \rightarrow 2M + H_2O_2 \text{ (81)}$$

Kod elektrohemijskog konverzionog metoda se generišu reaktivne vrste $OH^{\bullet}$ radikali, H_2O_2 i O_3, ali je fizisorbovani $OH^{\bullet}$ najjači oksidant. (Panizza, Cerisola, 2005) Elektrohemijska konverzija je favorizovana na anodama kod kojih je koncentracija $M(OH^{\bullet})$ blizu nule. Ovaj uslov je postignut ako je brzina transfera kiseonika u rešetku metalnog oksida (76) mnogo veća od brzine formiranja hidroksilnih radikala (74).

Metode elektrohemijskog spaljivanja ili sagorevanja se odigravaju na anodama sa visokom površinskom koncentracijom hidroksilnih radikala. Elektrohemijsko spaljivanje uključuje hidroksilaciju ili dehidrogenaciju organskog molekula sa hidroksilnim radikalima. U slučaju dehidrogenacije kiseonik može reagovati sa organskim radikalom $R^{\bullet}$ dajući veoma reaktivne hidroperoksil radikale $ROO^{\bullet}$ koji mogu izvući atom vodonika iz drugog molekula zagađivača R'H. Rezultujući organski hidroperoksil radikali $ROO^{\bullet}$ su nestabilni i brzo se razlažu dajući druge intermedijere. Ova reakcija se dešava do nastanka CO_2 i neorganskih jona.

$$R + M(OH^{\bullet}) \rightarrow ROH^{\bullet} + M \text{ (82)}$$

$$RH + M(OH^{\bullet}) \rightarrow R^{\bullet} + M + H_2O \text{ (83)}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \text{ (84)}$$

$$ROO^{\bullet} + R^{'}H \rightarrow ROOH + R^{\bullet'} \text{ (85)}$$

Iskorišćenje struje kod oba metoda će zavisiti od brzina reakcija (81) i (82) kao i od odgovarajućih reakcija nastajanja kiseonika (80) i (81).

2.5.8.3 Redoks medijatori

U slučaju ovakvih tretmana elektroliza se vrši u prisustvu redoks reagensa koji se mogu reverzibilno elektrohemijski oksidovati ili redukovati. Ovako dobijene vrste reaguju sa zagađivačem i proizvode manje toksične produkte, a inicijalni reagens se ne troši. Ovakav proces se može predstaviti jednačinom:

$$R \rightarrow O + e^{-} \text{ (86)}$$

Gde je R redukovana a O oksidovana forma medijatora. Zatim oksidovana forma O reaguje sa zagađivačem kako bi se regenerisao redoks reagens R:

$$O + zagađivač \rightarrow R + proizvod \text{ (87)}$$

Degradacija se takođe može vršiti u prisustvu oksidacionog oblika. Redukovane vrste se generišu na katodi, reaguju sa zagađivačem i generišu oksidovani oblik medijatora.

$$O + e^{-} \rightarrow R \text{ (88)}$$

$$R + zagađivač \rightarrow O + proizvod \text{ (89)}$$

Kod direktne oksidacije sam proces oksidacije organskih molekula je ograničen difuzijom, pa se visoko iskorišćenje struje može postići samo na niskim gustinama struje. (Steele, 1991) Uz medijatore se mogu koristi veće gustine struje.

Da bi se primenjivao ovaj metod neophodno je da se potencijal redoks para medijatora ne preklapa sa potencijalom nastanka vodonika ili kiseonika, kao i da adsorpcija organskog zagađivača na elektrodama bude minimalna. (Rajeshwar, Ibanez, 1997)

2.5.8.4 Anodno generisanje jakih oksidanata

Jaki oksidujući agensi kao što su ozon, hipohlorit, hlor i hlor-dioksid se mogu indirektno generisati na anodi. Ovi agensi se često koriste za dezinfekciju pijaće vode.

Reakcija nastajanja ozona je poznata od 1840. godine:

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \; E^0 = 1{,}51\; V \text{ (90)}$$

Hlor se generiše anodnom oksidacijom hloridnih jona iz vodenog rastvora natrijum-hlorida u podeljenoj elektrohemijskoj ćeliji:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \text{ (91)}$$

Dok katodni proces uključuje redukciju vode do vodonika i hidroksilnog anjona:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (92)}$$

U baznim rastvorima anodno generisani hlor može hidrolizovati sa katodno nastalim hidroksilnim anjonom i formirati hipohloritni jon:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O + Cl^- \text{ (93)}$$

Hlor-dioksid se takođe koristi kao oksidant u tretmanu voda i generiše se u podeljenoj elektrohemijskoj ćeliji koja sadrži natrijum hlorit ili natrijum-hlorat. (Tarr, 2003)

2.5.8.5 Katodno generisanje vodonik-peroksida

Vodonik-peroksid je „zeleni“ reagens koji raspadom generiše kiseonik i vodu. Intenzivno se koristi u tretmanu beljenja pulpe i tekstila, za čišćenje elektronskih kola, kao dezinfekciono sredstvo za medicinske i industrijske namene, kao oksidant u sintezama i za tretman otpadnih voda. (Kinoshita, 1992) Očekuje se povećanje korišćenja vodonik-

peroksida za oko 10% na godišnjem nivou, dok sa druge strane opada korišćenje oksidanata na bazi hlora, zbog generisanja toksičnih proizvoda. Peroksidna aktivnost opada zbog spontanog razlaganja na vodu i kiseonik što može biti katalizovano metalima ili UV svetlošću i visokom temperaturom.

Industrijski se vodonik-peroksid dobija anodnom oksidacijom sumporne kiseline ili bisulfata do persulfata koje je praćeno hidrolizom i destilacijom. Ovaj postupak se prvi put primenio 1853. godine i koristio se decenijama uprkos visokoj potrošnji energije. (Rajeshwar, Ibanez, 1997) Traub je 1882. godine dobio vodonik-peroksid katodnom redukcijom rastvorenog kiseonika. (Ullman, 1989; Pletcher, Walsh, 1993) Ovaj proces se može predstaviti jednačinom:

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \;\; E^0 = -0{,}146\,V \text{ (94)}$$

Trenutna efikasnost ovog Traubovog metoda je oko 92%. (Ullman, 1989) 1939. godine Rubio je razvio proces dobijanja vodonik-peroksida redukcijom kiseonika u 50% kalijum hidroksidu u sistemu sa ugljeničnom elektrodom kao katodom i niklom kao anodom. Ovaj metod nije zaživeo u industriji. Danas se većina proizvodnje vodonik-peroksida bazira na antrahinonskom procesu koji je nepogodan za manju produkciju. (Kinoshita, 1992) Dow Chemical je razvila proces koji je uključivao redukciju kiseonika na ugljeničnim elektrodama i koristi se za beljenje pulpe i proizvodi na licu mesta. (Haggin, 1984) Elektrode bazirane na ugljeniku se koriste zbog toga što su drugi materijali koji daju visoki prinos peroksida ili toksični (Hg) ili skupi (Au).

2.5.8.6 Elektrohemijske metode odvajanja

U ove metode spadaju elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektroflokulacija. Vodeni efluenti koji sadrže koloidne čestice nečistoća nastalih u naftnoj industriji, industriji hrane, tekstila, itd. moraju biti uklonjeni pre ispuštanja u životnu sredinu. Tradicionalni tretmani uključuju odvajanje u velikim tankovima. (Pletcher, Walsh, 1993) Zbog toga što je ovaj tretman skup i zahteva puno vremena danas se dodaju koagulirajući agensi kao što su Fe^{3+} ili Al^{3+} za taloženje polutanata.

Elektrokoagulacija podrazumeva elektrohemijsko generisanje destabilizujućih agenasa koji neutrališu naelektrisanje na česticama koje želimo odvojiti. Kod

elektroflokulacije se elektrohemijski generišu agensi koji dovode do spajanja čestica. Kod elektroflotacije se zagađivači kače na mehurove gasa koji se generiše na elektrodama (O_2, H_2) i nose do površine rastvora odakle se lakše uklanjaju.

Kod metode elektroflotacije veličina mehurova je kritična za bolju efikasnost odvajanja i zavisi od elektrodnog materijala. Ako se mehurići gasa formiraju na katodama sa malim nadnaponom za vodonik (Pd, W ili Ni) dobiće se veći mehurovi gasa u odnosu na one koji nastaju na katodama sa većim nadnaponom (Pb, Sn i Cu). (Khosla et al., 1991) Velika mana ovog procesa je mogućnost eksplozije u slučaju mešanja finalno dispergovanog vodonika i kiseonika koji nastaju tokom elektrolize vode.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Materijali

U radu su korišćeni pesticidi, mezotrion (*Syngenta*, tehničke čistoće 97%) i sulkotrion (*Makhteshim Agan*, tehničke čistoće 96,4%) dobijeni od Instituta za zaštitu bilja i životnu sredinu, u Beogradu. Strukture pesticida su prikazane u *Tabeli 2*.

Gvožđe(II)-sulfat heptahidrat, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (*Merck, p.a.*) i vodonik-peroksid, H_2O_2 (*30%, Carlo Erba, p.a.*) su korišćeni za pripremu Fentonovog reagensa.

U fotokatalitičkim eksperimentima je korišćen komercijalni titan-dioksid, TiO_2, Degussa P-25 (*Aeroxide*®).

Kao homogeni katalizatori u plazma tretmanima su korišćeni: joni Mn (II), joni Fe (II), joni Co (II) i vodonik-peroksid (*30%, Carlo Erba, p.a.*). Izvor jona Mn (II) (1 ppm, 5 ppm) je bila so mangan(II)-sulfat monohidrat, $MnSO_4 \cdot H_2O$ (*Merck, p.a.*); izvor jona Fe (II) (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm i 50 ppm) so gvožđe(II)-sulfat heptahidrat, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (*Merck, p.a.*); izvor jona Co (II) (0,5 ppm, 1 ppm i 5 ppm) so kobalt(II)-sulfat, $CoSO_4$. Koncentracije vodonik-peroksida su bile 10 mmol/dm^3 i 20 mmol/dm^3. U katalitičkim eksperimentima sa jonima Mn (II) i Fe (II) korišćena je oksalna kiselina, $H_2C_2O_4$(*Merck, p.a.*) u odnosu c/c 1/10 i 1/20.

Natrijum-sulfat, Na_2SO_4 (*Merck, p.a.*) je korišćen u elektrohemijskim eksperimentima kao osnovni elektrolit. Sve ostale hemikalije koje su korišćene bile su analitičke čistoće.

Za HPLC i UHPLC-MS analize korišćen je acetonitril, CH_3CN (*Sigma Aldrich, HPLC grade; Merck, MS grade*) i mravlja kiselina, HCOOH (*Fluka analytical, HPLC grade; Merck, MS grade*). Svi rastvori su pripremani sa bidestilovanom vodom, osim rastvora za HPLC analizu (*HPLC grade water, Sigma Aldrich*) i UHPLC–MS analizu (*Ultra pure water, Thermofisher TKA MicroPure water purification system, 0,055 μS/cm*). Za LC analize su korišćeni filteri od politetrafluoroetilena (13mm, PTFE membrana, 0,45 μm) proizvođača Supelco, Bellefonte, PA,USA.

pH vrednost rastvora je određivana na instrumentu JENCO Electronics ltd. 6071, Taiwan, pH/mV- metrom sa staklenom elektrodom (*Orion*). Za podešavanje pH vrednosti rastvora korišćena je sumporna kiselina ili natrijum-hidroksid (*Carlo Erba, p.a.*).

3.2 Degradacioni postupci

3.2.1 Fentonov reagens

Oksidacija Fentonovim reagensom je rađena u bač reaktoru uz neprekidno mešanje. U svakom eksperimentu u reaktor je sipano 200 ml rastvora pesticida, koncentracije 200 ppm. Pre dodatka Fentonovog reagensa, pH rastvora je podešen na 3. Prema literaturi ovaj pH je optimalan za promociju $OH^{\bullet}$ radikala. (Kang, Hwang, 2000; Neyens, Baeyens, 2003) Zatim je dodato 0,5 mM, 1 mM ili 1,5 mM rastvora Fe^{2+} i 30 mM H_2O_2 (iz tri porcije po 10 mM, na početku, nakon 15 minuta i nakon 45 minuta). Uzorci su uzimani na svakih 15 minuta tokom 2h. Reakcija je prekidana dodavanjem nekoliko kapi amonijaka (25% rastvor), što je dovodilo do taloženja Fe(III)-hidroksida. pH rastvora nakon dodatka amonijaka je bio 9.

3.2.2 Fotokataliza

U fotokatalitičkim eksperimentima je korišćen katalizator Degussa P25 TiO_2. Eksperimenti su rađeni u cilindričnom fotohemijskom reaktoru (unutrašnjeg dijametra 10 cm, visine 12 cm) zapremine 1000 ml. Temperatura je održavana u opsegu 295 ± 1 K recirkulacijom vode. Korišćena je lampa Osram Ultra Vitalux (300 W) čiji je spektar dat u *Prilogu VI*. Rastojanje između lampe i tretiranog rastvora je bilo 25 cm. Zapremina tretiranog rastvora pesticida je bila 100 ml, koncentracije 200 ppm. Količina katalizatora koja je korišćena u eksperimentima je bila 100 mg. Svakih 20 minuta je uziman alikvot od 5 ml, centrifugiran (10 000 obrtaja/min) kako bi se uklonio katalizator i bistar rastvor je analiziran na HPLC-u.

3.2.3 Ozonizacija

Za generisanje ozona korišćen je klasični ozonizator (*Lifepool 1.0, Lifetech, Czech Republic*). Ozonizator radi na principu električnog pražnjenja kroz vazduh, pri čemu se iz kiseonika, koji je prisutan u vazduhu stvara ozon u gasovitom stanju. Vazduh koji je uvođen u ozonizator je prethodno osušen provođenjem kroz kolonu koja je napunjena molekulskim sitima (4 Å). Protok vazuha je praćen rotametrom i iznosio je 10 L/min, pri čemu je trokrakom petljom regulisana zapremina vazduha iz ozonizatora koja se uvodi u rastvor (u svim eksperimentima 2 L/min). Ovaj model ozonizatora proizvodi 1 g/h ozona, tako da je u eksperimentima u tretirani rastvor uvođeno 200 mg/h ozona. Sva creva koja su korišćena prilikom eksperimenta su izrađena od politeflona. Protok vazduha kroz sistem sušač-ozonizator je ostvaren pomoću vodene pumpe. Dimenzije cilindričnog reaktora u koji je uvođen ozon su: unutrašnji prečnik 32 mm, visina 300 mm. pH vrednost tretiranog rastvora pesticida je bila 9, zapremina 500 ml, a koncentracija 200 ppm. (Staehelin, Hoigne, 1982) Uzorci pesticida su sakupljani svakih 30 minuta tokom 3h. Reakcija je prekidana dodatkom *terc*-butanola (20 µl). (Nagata et al., 2000)

3.2.4 DBD reaktor

Tokom rada su korišćena dva DBD reaktora. Oba reaktora su konstruisana na Fizičkom fakultetu u Beogradu.

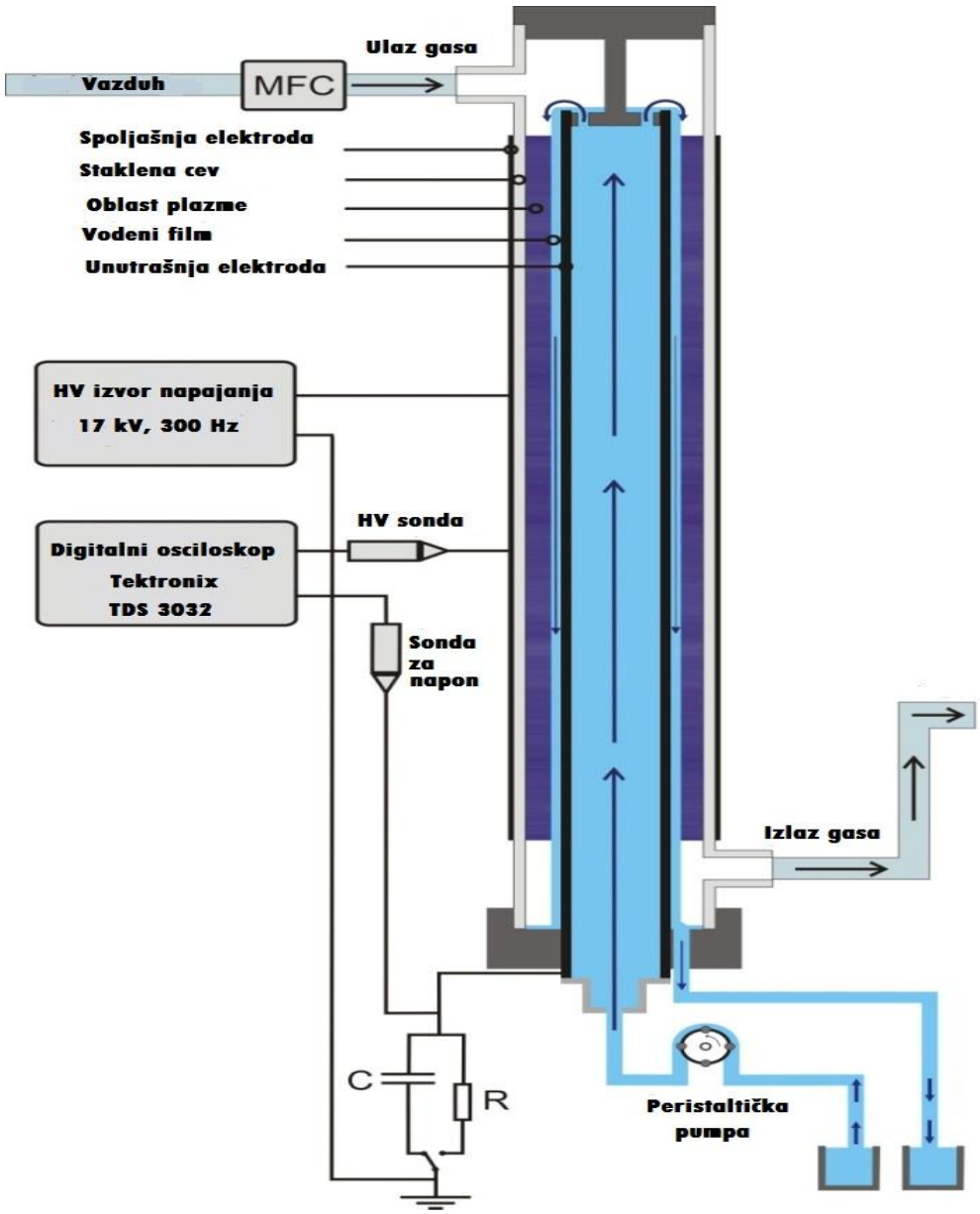
DBD reaktor je dizajniran kao netermalni plazma reaktor za tretman vodenih rastvora. (Kuraica et al., 2004) Kod ovog reaktora voda formira tanak film koji je u direktnom kontaktu sa plazmom. Cilindrični reaktor se sastoji od dve elektrode i dielektrične barijere. Kao dielektrik se koristi staklena cev sa unutrašnjim prečnikom od 26 mm i dužinom od 500 mm. Unutrašnja elektroda je napravljena od nerđajućeg čelika sa spoljašnjim dijametrom od 20 mm i dužinom od 500 mm. Spoljašnja elektroda od nerđajućeg čelika (dužine 380 mm) je bila obavijena oko staklene cevi. Staklena cev, unutrašnja i spoljašnja elektroda su postavljene koncentrično (*Slika 35*). Unutrašnja elektroda je povezana sa kondenzatorom od 470 nF (za određivanje snage pražnjenja) ili neinduktivnim otpornikom od 100 Ω (za praćenje signala struja-napon). Spoljašnja elektroda je povezana sa izvorom visokog napona naizmenične struje. Barijerno pražnjenje je generisano u prostoru između unutrašnje metalne elektrode i staklene cevi (3 mm).

Tokom rada se rastvor pesticida kreće preko vertikalne, šuplje, cilindrične elektrode čime nastaje tanak vodeni film. Rastvor se iz rezervoara kroz pražnjenje pokreće pomoću peristaltičke pumpe, sa protokom od 125 ml/min. Tretirani rastvor se sakuplja u recipijentni sud na dnu reaktora. Konstantnim dovođenjem vode na vrh reaktora, tanak vodeni film se neprestano obnavlja, tj. reaktor radi na principu protočnog reaktora.

Frekvencija i napon izvora struje su regulisani AC varijabilnim frekventnim regulatorom Emerson Commander SK (SKA 1200075). Električni parametri su mereni digitalnim osciloskopom Tektronix TDS 3032 (300 MHz bandwidth, 2GSamples/s) i visokonaponskom sondom Tektronix P6015A. Svi eksperimenti su rađeni na atmosferskom pritisku sa protokom vazduha od 5 L/min i naponom od 17 kV. Optimalni uslovi rada reaktora ove konfiguracije su bili na 300 Hz. Q-U grafici su korišćeni za određivanje električne snage pražnjenja. (Falkenstein, Coogan, 1997) Snaga pražnjenja ovog sistema je bila 65 W.

Specifična gustina energije (*eng. specific energy density, SED*) je izabrana kao nezavisna varijabla u cilju poređena efikasnosti degradacije. SED je definisana kao vrednost koja se dobija kada se snaga pražnjenja podeli sa protokom vodenog rastvora pesticida.

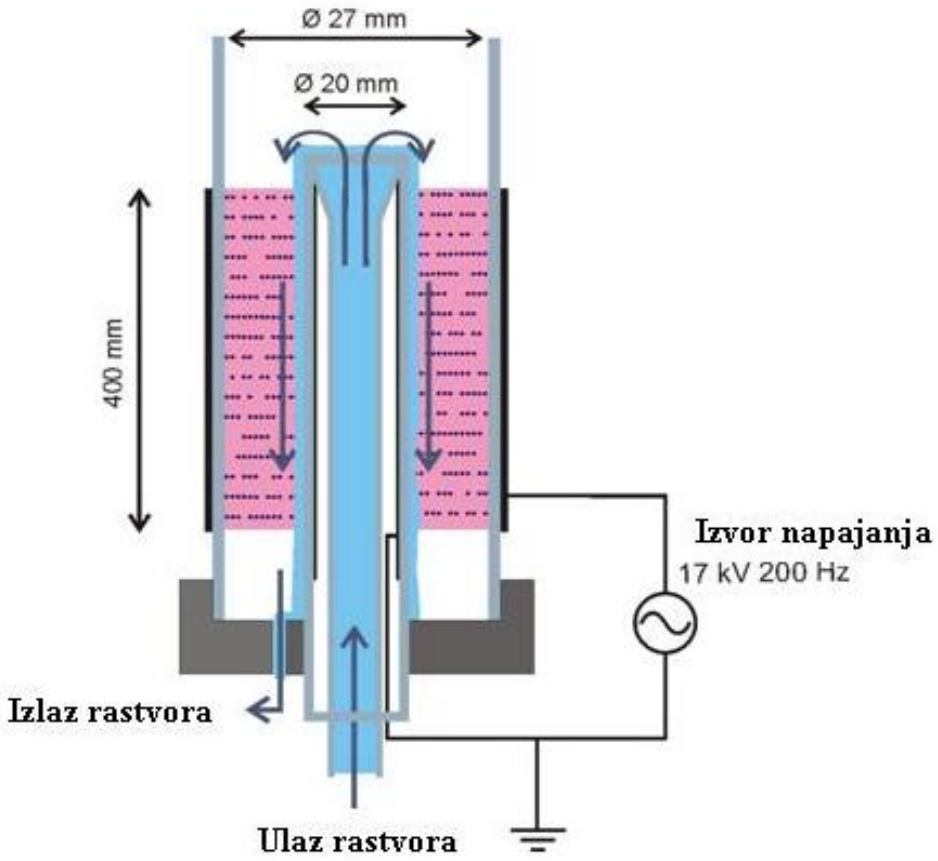
U eksperimentima je 500 ml rastvora pesticida (150 ppm mezotriona, nativni pH) recirkulisano deset puta na taj način što nije dolazilo do mešanja trenutno tretiranog rastvora i rastvora iz prethodnog prolaza. Nakon svake recirkulacije je uziman alikvot od 10 ml za HPLC analizu. Za svaki prolaz kroz reaktor SED je iznosio 31 kJ/L. Pre početka tretmana je u rastvor pesticida dodata odgovarajuća koncentracija katalizatora (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, H_2O_2). pH vrednost rastvora pesticida u ovim eksperimentima nije korigovana zbog simulacije realnih uslova.



***Slika 35**: Šema DBD reaktora korišćenog u katalitičkim eksperimentima*

Kod drugog DBD reaktora, koji je korišćen u ekperimentima, cilindrični reaktor je napravljen od Pirex stakla koji ima unutrašnji prečnik cevi od 27 mm i dužinu od 600 mm. Spoljašnja elektroda je napravljena od aluminijumske folije koja je zalepljena sa spoljašnje strane staklene cevi na dužini od 400 mm. Unutrašnja elektroda je stakleni cilindar prečnika 20 mm koji je posrebren sa unutrašnje strane (*Slika 36*). Barijerno pražnjenje se generiše između unutrašnjeg i spoljašnjeg stakla ove dve koaksijalne cevi. Pomoću peristaltičke pumpe, voda koja se tretira se dovodi kroz treću centralnu cev na vrh reaktora. Voda se sa vrha reaktora preliva u vidu tankog filma preko unutrašnjeg staklenog

dielektrika pri čemu i sama tretirana voda predstavlja jedan sloj dielektrika. Tretirana voda se skuplja u recipijentni sud na dnu reaktora. Konstantnim dovođenjem vode na vrh reaktora, tanak vodeni film se neprestano obnavlja, tj. reaktor radi na principu protočnog reaktora.



Slika 36: *Šema koaksijalnog DBD reaktora*

Za napajanje je korišćen visokonaponski transformator koji je povezan sa invertorom frekvencije i omogućava sinusoidalnu varijaciju napona sa frekvencijom do 500 Hz. Frekvencija za plazma reaktor je bila postavljena na eksperimentalno određenu optimalnu vrednost od 200 Hz. Pražnjenje se generiše u gasu između stakla i vodenog sloja na rastojanju od 3,5 mm primenom napona od 17 kV. Da bi se povećao ukupan protok tretirane vode, za konstrukciju reaktora su upotrebljena tri seta cevi koje su povezane paralelno. Rastvor pesticida je dovođen na vrh reaktora kroz unutrašnju cev pomoću peristaltičke pumpe. Ukupni protok kroz tri paralelna DBD reaktora je bio 210 mL/min. Prikupljeni rastvor, posle jednog prolaska tretirane vode kroz plazma region, je ponovo

vraćan na drugi plazma tretman, odnosno recirkulisan je. Trenutno tretirani rastvor nikada nije bio pomešan sa rastvorom koji je tretiran u predhodnom prolazu. Gustina energije od ~ 45 kJ/L je uvedena u rastvor pri jednom prolasku rastvora kroz reaktor. Uvedena gustina energije u rastvor je povećavana višestrukim prolascima rastvora kroz reaktor. Tretirano je 2 L rastvora mezotriona i sulkotriona (koncentracije 200 ppm, pH vrednost 9). Nakon svake recirkulacije 5 ml rastvora je uzeto za HPLC analizu.

3.2.5 Elektrohemijska degradacija

Eksperimenti su rađeni u otvorenoj, termostatiranoj, nepodeljenoj, dvoelektrodnoj ćeliji. Mešalicom je održavana homogena priroda rastvora. Kao osnovni elektrolit je korišćen natrijum-sulfat. Kao katode su korišćene elektrode od cirkonijuma, paladijuma, grafita, titanijuma i niobijuma, dok je anoda bila Fišerova platinska elektroda. Efektivna površina svih katoda je bila 180,74 mm^2, a anode 25 cm^2. Elektrohemijska degradacija je rađena pri konstantnoj jačini struje (50, 100, 200 mA). U radu je korišćen izvor jednosmerne struje PS3010 (0 – 32 VDC, 0 – 10 A) E – HQ^{TM}. U svim eksperimentima je 100 ml rastvora pesticida (100 ppm) u 0,05 mol/dm^3 natrijum-sulfatu prebačeno u elektrohemijsku ćeliju i potom je otpočela elektrohemijska degradacija primenom odgovarajuće vrednosti struje. Na svakih 10 min su uzimani alikvoti (1ml) i analizirani na HPLC-u.

3.3 Uzorak realne vode

Za potrebe ispitivanja degradacije pesticida u realnom uzorku vode uzorkovana je voda sa Dunava, u Beogradu, 27. aprila 2013.godine. Sa realnim uzorkom vode je rađena degradacija Fentonovim reagensom, fotokataliza, ozonizacija, plazma tretman i elektrohemijska degradacija. Uzorci su sakupljani sa sredine reke, ispod površine vode, u staklene boce, filtrirani kroz 0,45 μm celulozne filtere i čuvani u frizideru na 4 ^{0}C. Parametri uzorkovane vode su bili sledeći: pH 8,3; temperatura 15,6 ^{0}C; provodljivost 428 μS/cm; O_2 29,28 mg/L; HPK 5 mg/L; NO_3^- 1,40 mg/L; NO_2^- 0,011 mg/L; NH_4^+ 0,03 mg/L (prema analizi Agencije za zaštitu životne sredine, Republike Srbije, http://www.sepa.gov.rs/).

3.4 HPLC analiza

Hromatografske analize su rađene na hromatografu Dionex UltiMate 3000 sa DAD detektorom. Obrada podataka je rađena pomoću programa Chromeleon 6.8 (*ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany*). Korišćena je kolona Hypersil Gold aQ C18 (150 mm × 3 mm, 3 μm). Eluiranje je bilo gradijentno, pri protoku od 0,40 ml/min, na sledeći način: 5 – 50% B tokom 10 minuta, 50% B tokom 6 minuta, pri čemu je kao komponenta A korišćen 0,1% rastvor mravlje kiseline u vodi, a komponenta B acetonitril. Injektovano je 20 μL uzorka, pri temperaturi kolone od 40°C. Detektor je bio podešen na četiri talasne dužine: 220, 230, 240 i 267 nm.

Efikasnost degradacije pesticida je određena pomoću formule:

$$\eta = \left(\frac{P_0 - P_t}{P_0}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

gde je η efikasnost degradacije (%); P_0 (mAU·min) površina pika pesticida pre degradacije; P_t površina pika pesticida nakon degradacije.

3.5 UHPLC-MS analiza

Hromatografska analiza je rađena na aparatu UHPLC (ThermoScientific). Kolona koja je korisćena je Syncronis C18 column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm). Eluiranje je vršeno gradijentno na sledeci nacin: 5 – 50% B tokom 10 minuta, 50% B tokom 6 minuta, gde je kao komponenta A koriscen 0,1% rastvor mravlje kiseline u vodi, a B acetonitril. Injektovano je 5 μl uzorka, pri protoku od 400 μl/min. UHPLC sistem je kuplovan sa linearnom jonskom klopkom, hibridnim masenim spektrometrom (LTQ Orbitrap XL, *Thermo Sci-entific, Bremen, Germany*). Orbitrap za jonizaciju uzorka koristi poseban oblik elektron-sprej jonizacije (HESI-II, *eng. heated electronspray ionization*). Radjeno je u negativnom modu. Parametri jonskog izvora su tokom rada bili: napon izvora 4,5 kV, napon kapilare – 40 V, napon sočiva – 80 V, temperatura kapilare 300^0C, protok gasa (N_2) 35 i 7 (arbitrarnih jedinica). MS spektar je snimljen sa akvizicijom od 50 do 900 m/z. Za ispitivanje fragmenata primenjena je koliziono-indukovana disocijacija (*eng. collision-*

induced dissociation, CID), pri energiji od 40 eV. Obrada podataka je rađena pomoću softvera Xcalibur, v. 2.1 (*ThermoFisher Scientific, Bremen,Germany*). Pesticidi i proizvodi njihove degradacije su identifikovani prema tačnoj masi i karakterističnoj fragmentaciji.

Uzorci nakon elektrohemijske degradacije su propuštani kroz SPE ketridže (*Phenomenex*, Strata-X, 33u, 30mg/1ml) u cilju uklanjanja natrijum-sulfata pre MS analize. Ketridži su kondicionirani metanolom, ekvilibrisani dejonizovanom vodom, dodat je 1 ml uzorka pesticida i eluiran sa metanolom (sa jednom kapi amonijaka).

3.6 TOC analiza

TOC analiza je rađena na TOC analizatoru LabTOC sa PSA 20.200 random access autosamplerom, po metodi ISO 8245:2007.

3.7 HPK analiza

HPK analiza je rađena po standardnoj akreditovanoj metodi ISO 6060. (*Prilog I*)

3.8 Testovi toksičnosti

U toksikološkim testovima je korišćena *Artemia salina.* (Vanhaecke, Persoone, 1981). Ciste *Artemie saline* (*Dajana Pet, Czech Republic*) su izležene u sintetičkoj morskoj vodi, saliniteta 32,0 ± 0,5 ‰ (*Reef Salt, Aqu Medic, Germany*). Test akutne toksičnosti pesticida nakon degradacije je rađen sa kontrolom i pet razblaženja (6,25%, 12,5%, 25%, 50%, i 100%) u tri ponavljanja. Testovi su rađeni u mraku, na temperaturi od 26 ± 1^0C, u periodu od 24 h. (Machera et al., 1996) Pre početka testova pH vrednost ispitivanih uzoraka je podešena na 7 pomoću natrijum-hidroksida ili sumporne kiseline, a salinitet je podešen dodatkom natrijum-sulfata. Zapremina testiranog rastvora je bila 10 ml. Pasterovom pipetom je 20 jedinki prebačeno u testirani rastvor pesticida. Za svaku jedinku se smatralo da je mrtva (ili uginula) ako se nije kretala duže od 10 sekundi. Testovi su smatrani validnim ukoliko mortalitet u kontroli nije prelazio 10%. LC_{50} vrednosti

saintervalom poverenja 95% su određivani pomoću Probit i Spearman-Karber regresionog modela, uz pomoć softvera TesTox, v. 1.0. (2003).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Tema ove disertacije je proučavanje degradacije nove klase pesticida, triketonskih herbicida, mezotriona i sulkotriona, primenom različitih AOP-a kao metoda za njihovo uklanjanje iz zagađenih voda. U radu su primenjene sledeće AOP tehnike: Fentonov reagens, ozonizacija, fotokataliza, neravnotežna plazma i elektrohemijska degradacija.

Predmet istraživanja disertacije je optimizacija degradacionih postupaka i tehnika za identifikaciju i kvantifikaciju triketonskih herbicida na HPLC i HPLC-MS sistemu, identifikacija glavnih degradacionih proizvoda, mehanizama degradacije i toksikološke analize u cilju proučavanja efekta degradacionih proizvoda na životnu sredinu. Navedeni procesi degradacije su ispitani i sa realnim uzorkom vode (dunavska voda) u cilju poređenja efikasnosti.

4.1 Primena HPLC i UHPLC-Orbitrap-MS tehnika za praćenje degradacije pesticida

Osnovni cilj primene HPLC analitičke tehnike je bio pronalaženje i optimizacija instrumentalnih parametara za efikasno odvajanje, praćenje efikasnosti degradacionih procesa i kvalitativna analiza degradacionih proizvoda pesticida. Dalji cilj je bio da se optimizovana HPLC metoda primeni za UHPLC-Orbitrap-MS analizu.

Od svih ispitanih kombinacija kolone (RP-18, RP-8, Hypercarb), eluenata (amonijum acetat/metanol, amonijum acetat/acetonitril, voda/acetonitril), u izokratskom i gradijentnom režimu eluiranja, najbolje odvajanje degradacionih proizvoda je postignuto kada je kao mobilna faza korišćena voda sa 0,1% mravlje kiseline i acetonitril. Eluiranje je rađeno u gradijetnom režimu pri protoku od 0,4 ml/min. Za snimanje je korišćen DAD detektor pomoću kojeg su snimane apsorbance na talasnim dužinama: 220, 230, 240 i 267 nm. Ove talasne dužine su izabrane pregledom literature.

Retenciono vreme mezotriona je bilo 11,54 min, a sulkotriona 11,96 min. Efikasnost degradacije pesticida je određena pomoću formule:

$$\eta = \left(\frac{P_0 - P_t}{P_0}\right) \cdot 100 \ (1)$$

gde je η efikasnost degradacije (%); P_0 (mAU·min) površina pika pesticida pre degradacije; P_t površina pika pesticida nakon degradacije.

Orbitrap-MS predstavlja noviji tip masenog spektrometra koji daje visoku rezoluciju i preciznost. Primenjuje se u analizi proteina, peptida ali i uzoraka iz životne sredine. Spada u tip analizatora kod koga se razdvajanje jona vrši „u vremenu“ i pomoću njega se može vršiti višestepena spektrometrija (MS^n). Orbitrap se najčešće kombinuje sa hromatografskim metodama odvajanja. Za identifikaciju degradacionih proizvoda korišćen je Orbitrap kuplovan sa tečnim hromatografom, UHPLC-Orbitrap-MS, koji za jonizaciju uzorka koristi ESI metod (*eng. Electrospray ionization*).

Pesticidi i njihovi degradacioni proizvodi su identifikovani prema sledećim karakteristikama masenog spektra: tačnoj masi, karakterističnoj fragmentaciji i stepenu nezasićenja (*eng. Double Bond Equivalent*). Za ispitivanje fragmentacije (MS/MS analiza) u cilju potvrde strukture degradacionih proizvoda primenjena je kolizionо-indukovana disocijacija (*eng. collision-induced dissociation, CID*).

Stepen nezasićenja predstavlja zbir aromatičnih prstenova, dvostrukih i trostrukih veza u datom jedinjenju. Računa se preko formule:

$$stepen\ nezasićenja\ = C - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{N}{2} + 1 \ (95)$$

gde je C – broj atoma ugljenika, H – broj atoma vodonika, X – broj atoma halogena i N – broj atoma azota. Kiseonik i drugi dvovalentni atomi ne doprinose stepenu nezasićenja (2 - 2 = 0). Aromatični prsten i dvostruka veza predstavljaju jedan stepen nezasićenja, a trostruka veza predstavlja dva stepena nezasićenja.

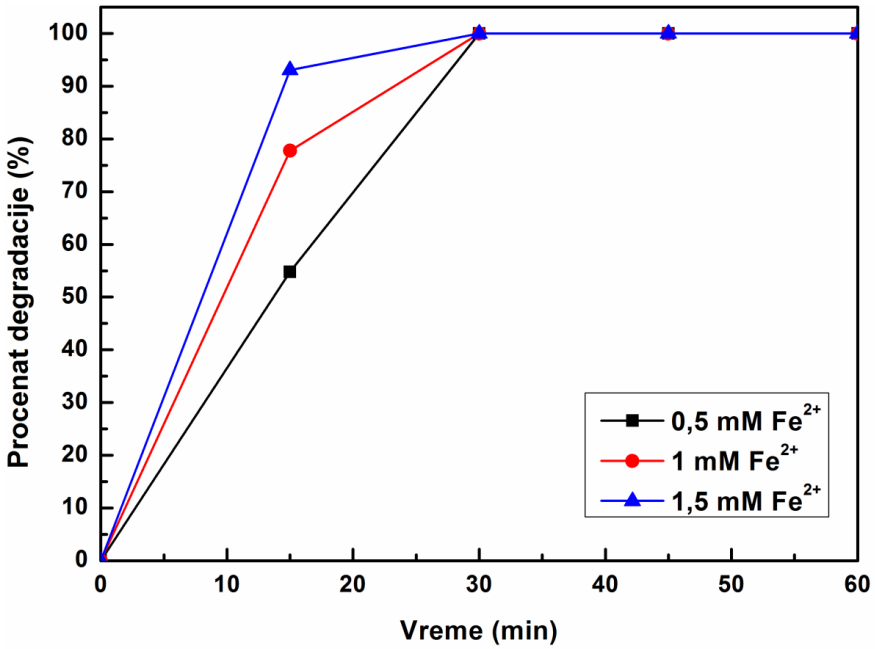
Za potvrdu strukture proizvoda korišćeni su sofveri *ChemCalc* i *Xcalibur*. Relativna greška određivanja mase (*Δ*m) produkata je izražena u ppm, i računa se preko formule:

$$\Delta m = \frac{teorijski\ m/z - eksperimentalni\ m/z}{teorijski\ m/z} \cdot 10^6 \quad (96)$$

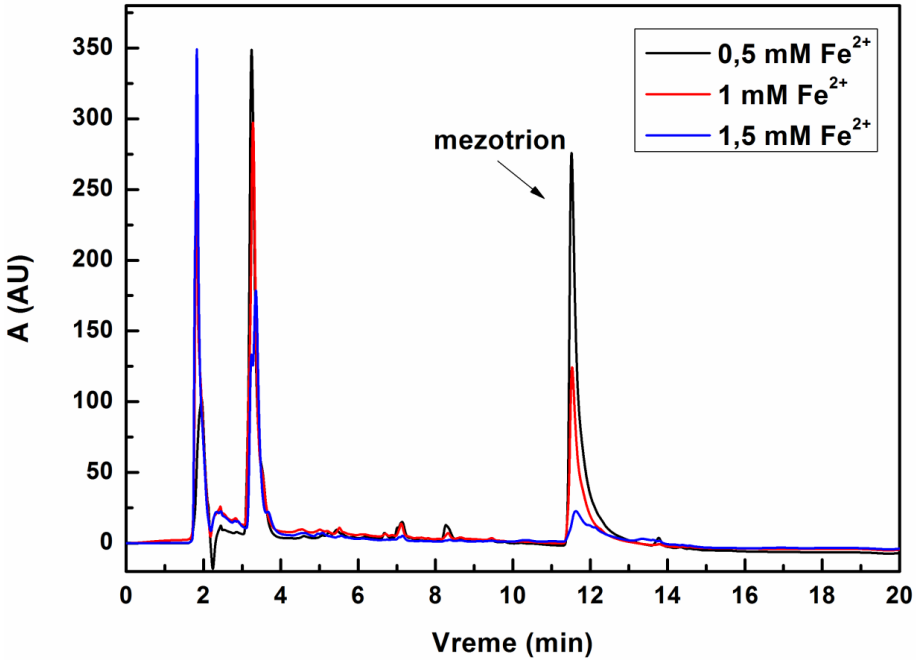
Prilikom određivanja strukture degradacionih proizvoda prihvaćene su one strukture kod kojih je greška određivanja mase bila manja od 5 ppm.

4.2 Degradacija Fentonovim reagensom

Degradacija pesticida Fentonovim reagensom je rađena u bač reaktoru, po postupku opisanom u odeljku 3.2.1. Na početku eksperimenta je optimizovana količina jona gvozdja, Fe^{2+}. Rađena su tri eksperimenta sa rastvorom mezotriona koncentracije 200 ppm u kojima su dodavani joni gvožđa, koncentracije 0,5 mM; 1 mM i 1,5 mM Fe^{2+}. Količina vodonik-peroksida je u sva tri slučaja bila ista, 30 mM (dodavano iz tri porcije). Uzorkovanje je vršeno svakih 15 minuta, a efikasnost degradacije praćena preko površine pika mezotriona. Kao što se sa *Slike 37* vidi degradacija mezotriona je bila potpuna nakon 30 minuta tretmana. Tokom prvih 15 minuta se mogu videti razlike u efikasnosti degradacije i zaključiti da je najefikasnija degradacija bila u slučaju kada je koncentracija dodatog reagensa Fe^{2+} bila 1,5 mM. Zbog toga je sa ovom koncentracijom Fe^{2+} ispitana i degradacija drugog triketonskog pesticida, sulkotriona. Na *Slici 38* su prikazani hromatogrami na kojima se vidi smanjenje pika mezotriona i nastajanje degradacionih proizvoda.



***Slika 37**: Degradacije mezotriona (200 ppm) Fentonovim reagensom: optimizacija koncentracije Fe^{2+} jona*

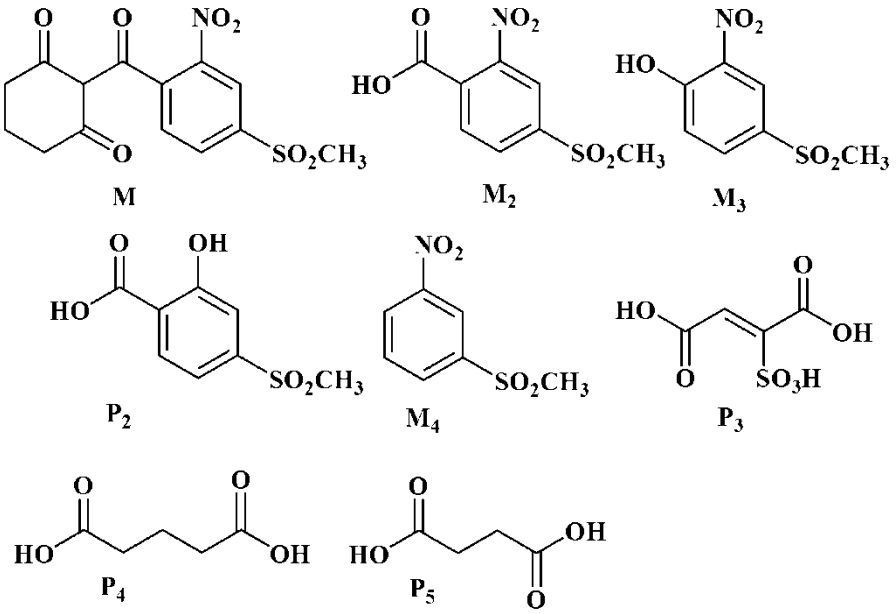


***Slika 38**: Hromatogrami mezotriona (200 ppm) nakon 15 min degradacije Fentonovim reagensom sa dodatkom različitih količina Fe^{2+} jona*

MS analizom su ispitani uzorci oba pesticida nakon 15 minuta degradacije sa optimalnom količinom Fe^{2+} jona. Identifikovano je ukupno osam degradacionih

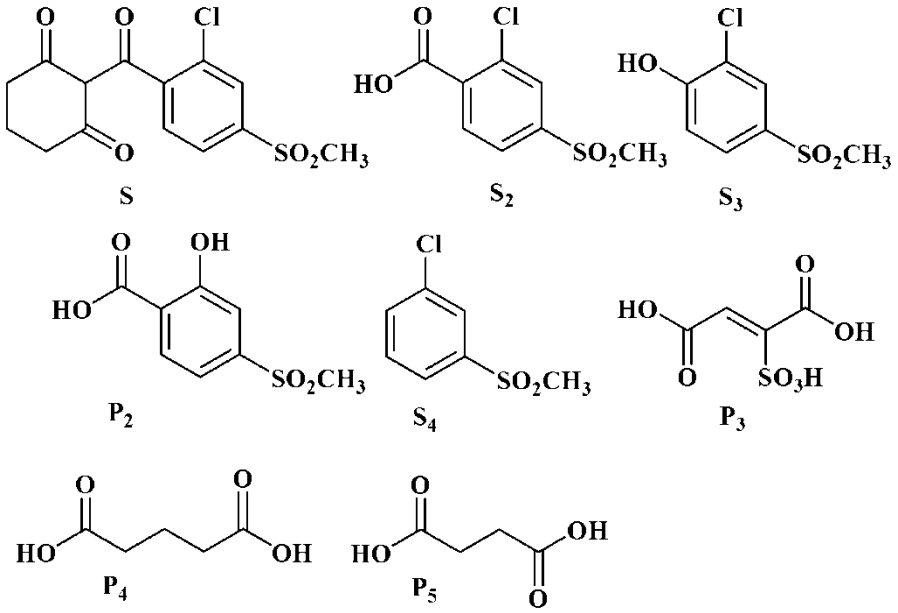
proizvoda za mezotrion (*Slika 39*) i osam proizvoda za sulkotrion (*Slika 40*), uključujući rezidualne pesticide. Zajednički degradacioni proizvodi za oba pesticida su označeni sa P, dok su degradacioni proizvodi samo mezotriona označeni sa M, a sulkotriona sa S. Njihove mase, molekulske formule i stepen nezasićenja su prikazani u *Tabeli 4*.

Identifikovani su sledeći degradacioni proizvodi mezotriona: 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2), 4-metilsulfonil-2-nitrofenol (M_3), 1-metilsulfonil-3-nitrobenzen (M_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2), 2-sulfonil-2-buten-dikiselina (P_3), glutarna kiselina (P_4) i ćilibarna kiselina (P_5) (*Slika 39*).



***Slika 39**: Identifikovani proizvodi degradacije mezotriona (200 ppm) primenom Fentonovog reagensa (15 minuta)*

Degradacijom sulkotriona pomoću Fentonovog reagensa nastaju sledeći produkti: 2-hloro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (S_2), 2-hloro-4-metilsulfonil-fenol (S_3), 1-hloro-3-metilsulfonilbenzen (S_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2), 2-sulfonil-2-buten-dikiselina (P_3), glutarna kiselina (P_4) i ćilibarna kiselina (P_5) (*Slika 40*).



***Slika 40**: Identifikovani proizvodi degradacije sulkotriona (200 ppm) primenom Fentonovog reagensa (15 minuta)*

***Tabela 4**: Mase pesticida (konc. 200 ppm) i dobijenih degradacionih proizvoda Fentonovim reagensom (15 minuta tretmana)*

Proizvod	Molekulska formula	DBE*	Teorijski m/z, $[M-H]^-$	Eksperimentalni m/z, $[M-H]^-$	ppm**
M	$C_{14}H_{13}NO_7S$	9	338.0340	338.0328	3.55
M_2	$C_8H_7NO_6S$	6	243.9916	243.9915	0.41
M_3	$C_7H_7NO_5S$	5	215.9967	215.9961	2.78
M_4	$C_7H_7NO_4S$	5	200.0018	200.0021	1.50
S	$C_{14}H_{13}O_5ClS$	8	327.0094	327.0090	1.22
S_2	$C_8H_7O_4ClS$	5	232.9675	232.9677	0.86
S_3	$C_7H_7O_3ClS$	4	204.9726	204.9721	2.44
S_4	$C_7H_7O_2ClS$	4	188.9777	188.9780	1.59
P_2	$C_8H_8O_5S$	5	215.0014	215.0011	1.40
P_3	$C_4H_4O_7S$	3	194.9599	194.9599	0.00
P_4	$C_5H_8O_4$	2	131.0344	131.0345	0.76
P_5	$C_4H_6O_4$	2	117.0188	117.0190	1.71

**Double Bond Equivalent – stepen nezasićenja, **ppm – relativna greška određivanja mase u ppm*

Pretpostavljeni mehanizam degradacije oba pesticida je prikazan na *Slici 42*, gde je F oznaka za degradaciju Fentonovim reagensom. Na *Slikama 49 i 50* su prikazani hromatogrami mezotriona i sulkotriona nakon različitih tretmana. Nastajanje 2-nitro-4-

metilsulfonilbenzoeve kiseline (M_2) sugeriše da degradacija mezotriona počinje raskidanjem veze između cikoheksandiona (P_1) i ugljenika sa trećom keto grupom (*Slika 41*). Daljom degradacijom 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (M_2) nastaju 4-metilsulfonil-2-nitrofenol (M_3) (dekarboksilacija i hidroksilacija), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) (supstitucija nitro-grupe hidroksilnom) i 1-metilsulfonil-3-nitrobenzen (M_4) (dekarboksilacija). 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) dehidroksilacijom i oksidativnim otvaranjem prstena daje 2-sulfonil-2-buten- dikiselinu (P_3) (m/z 194,9599). Kako bi se potvrdila struktura ovog proizvoda analiziran je MS/MS spektar i utvrđeno da fragmentacijom nastaje jon m/z 96,8764. Ovaj fragment predstavlja anhidrid maleinske kiseline formule $C_4H_2O_3$ i njen maseni spektar je prikazan na *Slici 43*. Otvaranje benzenovog prstena potvrđuje i veliki pad vrednosti za hemijsku potrošnju kiseonika (HPK) nakon degradacije (*Tabela 5*). Efikasnost mineralizacije je određena preko smanjenja HPK vrednosti:

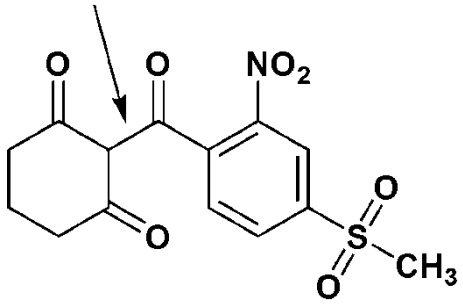
$$\Delta\text{HPK} = \left(\frac{HPK_0 - HPK_t}{HPK_0}\right) \cdot 100 \quad (97)$$

gde je ΔHPK efikasnost mineralizacije (%); HPK_0 vrednost rastvora pesticida pre degradacije; HPK_t vrednost nakon AOP tretmana.

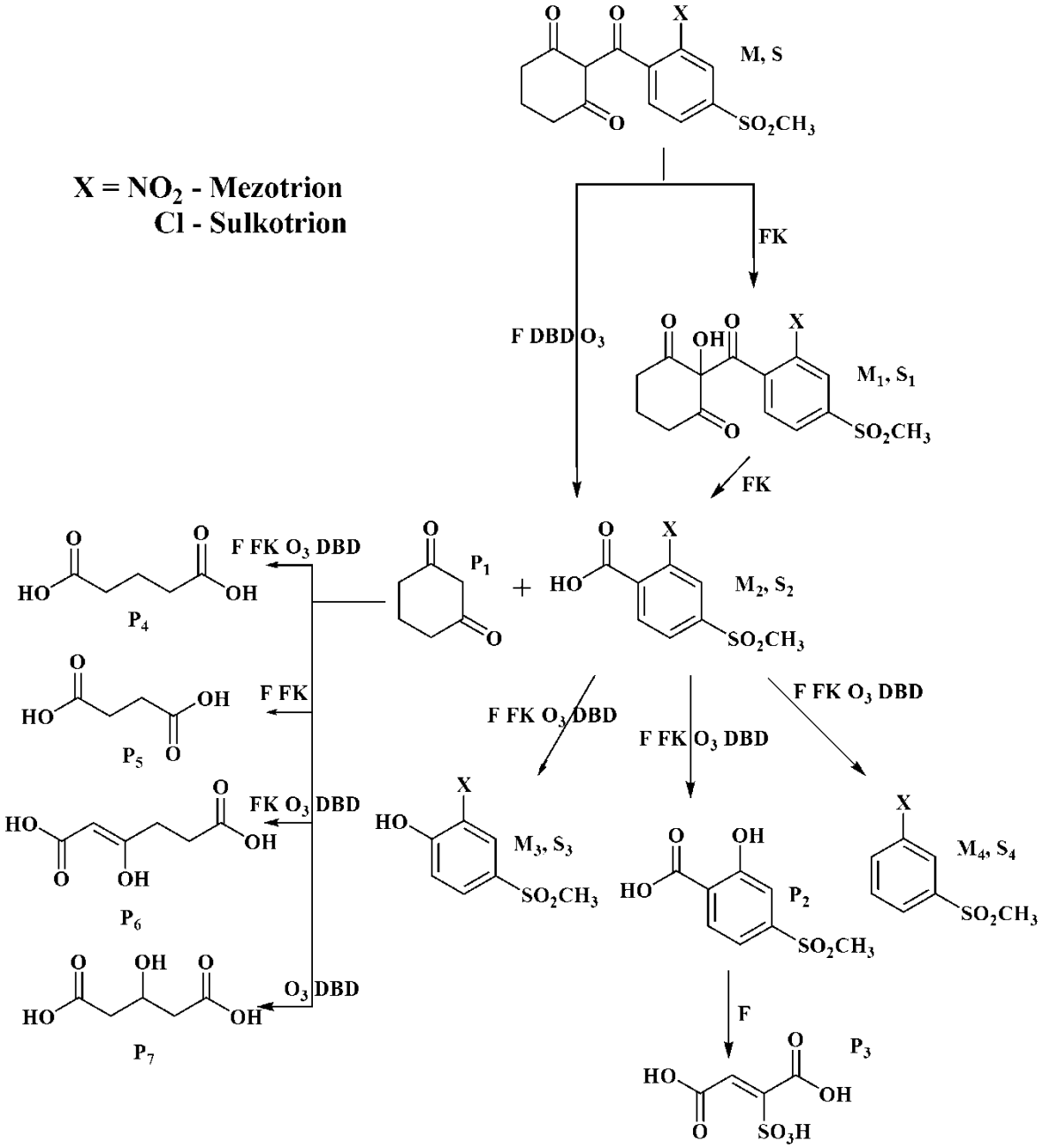
Tabela 5: *Efikasnost mineralizacije različitih AOP-a (*ΔHPK*) (početne koncentracije pesticida 200 ppm)*

Efikasnost mineralizacije (%)			
	Mezotrion	Sulkotrion	Tretman
Polaz	0	0	
O_3	6	18	180 min
DBD	8	18	X prolaz
Fotokataliza	52	72	120 min
Fenton	81	79	100 min

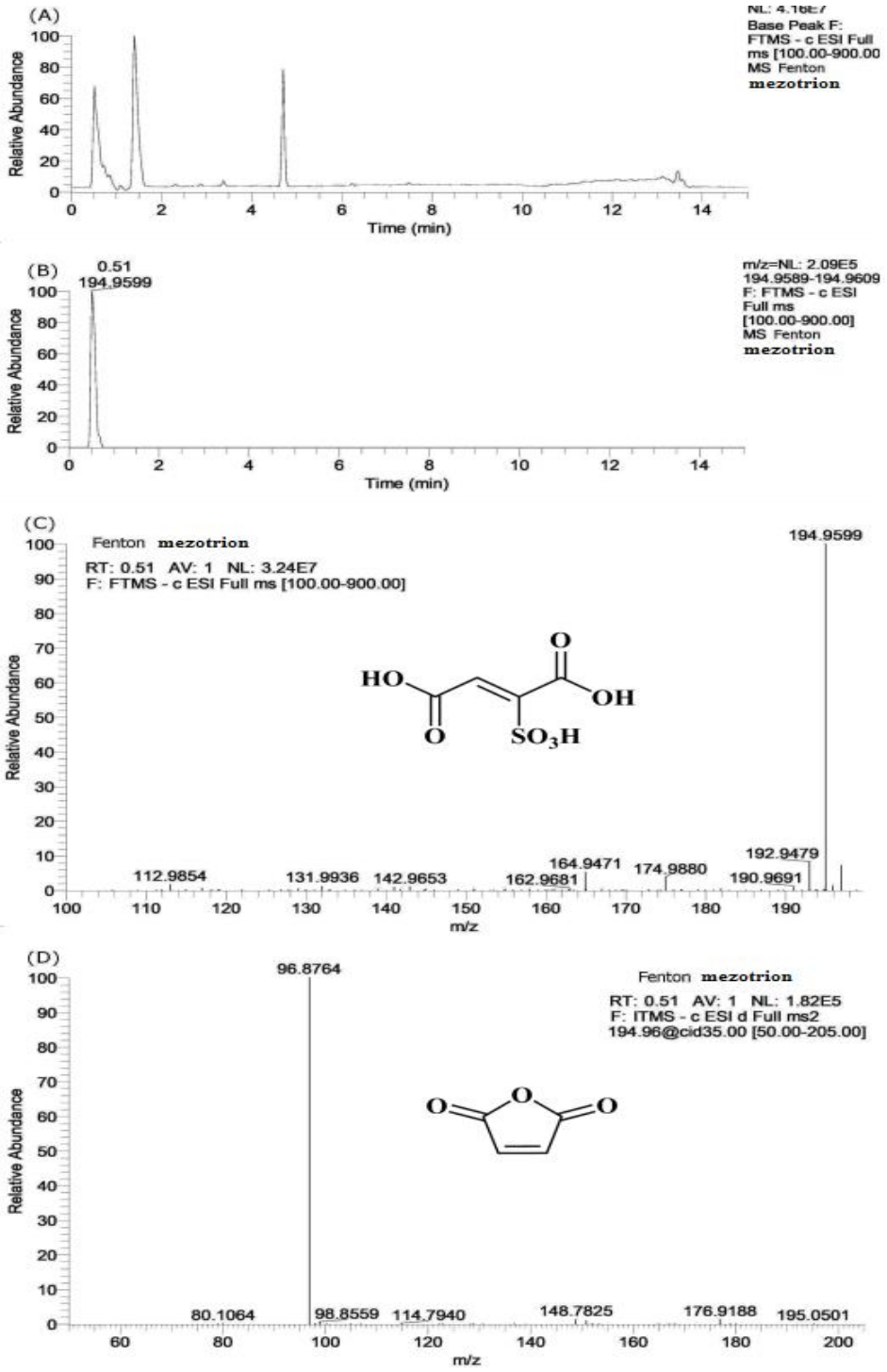
Cikloheksan-1,3-dion (P_1) degradacijom daje glutarnu (P_4) i ćilibarnu kiselinu (P_5) u slučaju oba pesticida.



***Slika 41**: Raskidanje veze u molekulu pesticida na početku degradacije*

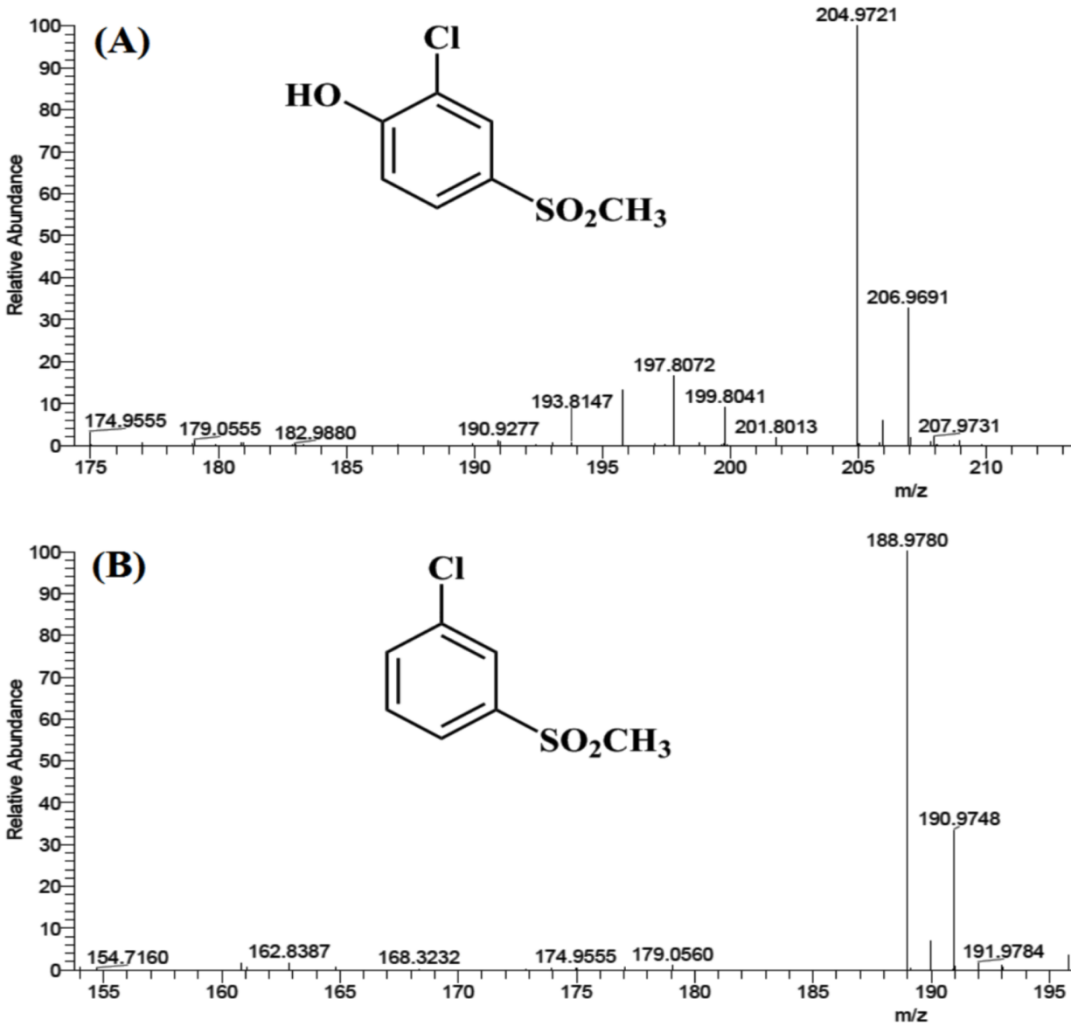


***Slika 42**: Predloženi mehanizmi degradacije mezotriona i sulkotriona primenom različitih AOP-a (F – predstavlja degradaciju Fentonovim reagensom, FK – fotokataliza, O_3 – ozonizacija, DBD – DBD reaktor),–X je za mezotrion –NO_2 grupa, a za sulkotrion –Cl*



***Slika 43**: (A) Hromatogram mezotriona (200 ppm) nakon degradacije Fentonovim reagensom (15 minuta), (B) jonski hromatogram proizvoda P_3 m/z 194,9599, (C) maseni spektar jona m/z 194,9599, (D) MS/MS spektar jona m/z 194,9599*

Degradacioni proizvodi sulkotriona S_2, S_3 i S_4 u svojoj strukturi sadrže atom hlora. Stoga njihov maseni spektar mora sadržati karakteristični izotopski šablon hlora, izotop $_{35}Cl$ obilnosti 100%, a izotop $_{37}Cl$ 32%. Na *Slici 44* su prikazani maseni spektri 2-hloro-4-metilsulfonil-fenola (S_3) i 1-hloro-3-metilsulfonilbenzena (S_4). Sa slike se uočava izotopski šablon hlora (m/z 204,9721 - 100%, m/z 206,9691 - 32%) što je potvrda njegovog postojanja u strukturi ovih degradacionih produkata. Ista analiza je primenjena i za proveru strukture ostalih degradacionih produkata koji sadrže hlor u svojoj strukturi.



***Slika 44**: Maseni spektar 2-hloro-4-metilsulfonil-fenola (S_3) (A) i 1-hloro-3-metilsulfonilbenzena (S_4) (B)*

Na osnovu analize degradacionih proizvoda može se zaključiti da Fentonovom degradacijom nastaju analogni proizvodi kod oba pesticida, tj. da se degradacija odvija na isti način. Dobijeni proizvodi degradacije su bili drugačiji od onih koje su dobili Bensalah i saradnici, (Bensalah et al., 2011) koji su takođe proučavali degradaciju mezotriona Fentonovim reagensom. U njegovoj studiji je došlo do degradacije 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (M_2) otpuštanjem sulfonil i/ili nitro grupe koje je bilo praćeno transformacijom do polihidroksibenzoeve kiseline. Zatim je otvaranjem benzenovog prstena nastale kiseline došlo do formiranja alifatičnih karboksilnih kiselina. U ovoj studiji je došlo do otvaranja benzenovog prstena bez otpuštanja sulfonil grupe.

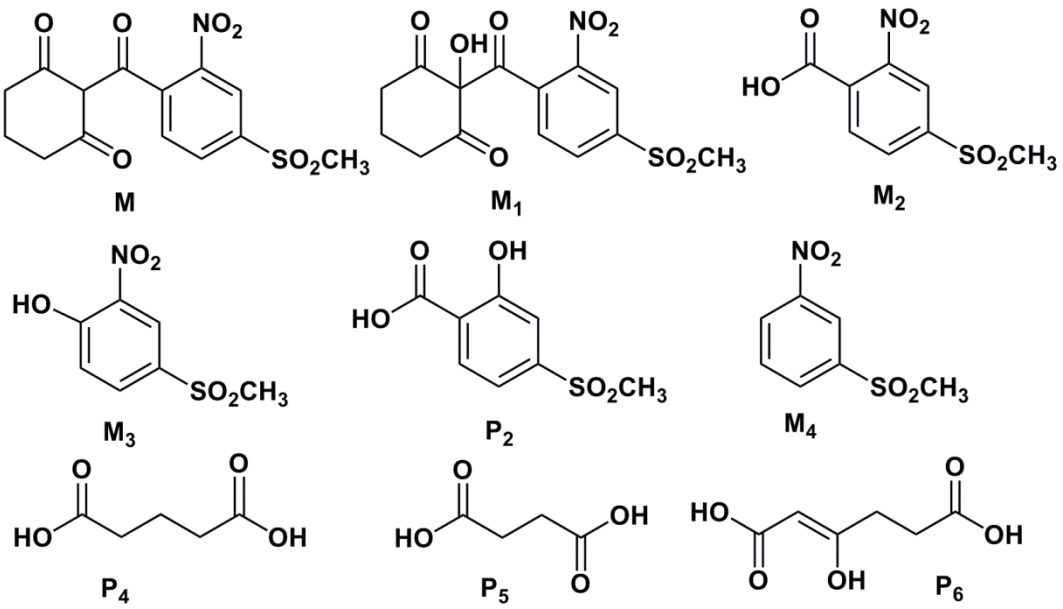
4.3 Fotokatalitička degradacija

Veliki broj organskih jedinjenja se može degradovati pomoću fotokatalize. Heterogena fotokatalitička degradacija je u novije vreme pronašla primenu u degradaciji pesticida, ali do sada nije primenjena u degradaciji triketonskih herbicida. Titan-dioksid, TiO_2 je izabran kao katalizator u fotokatalitičkim eksperimentima zbog visoke efikasnosti, netoksičnosti, otpornosti ka fotokoroziji i niske cene. Prvi korak kod fotokatalitičkih eksperimenata je generisanje reaktivnih vrsta ozračivanjem TiO_2 energijom koja je veća od energije prelaza između elektronskih stanja (*eng. band gap*). Ove vrste se mogu rekombinovati ili migrirati do površine katalizatora gde dolazi do redoks reakcija. Pesticidi reaguju sa formiranim reaktivnim vrstama formirajući radikale i produkte koji se mogu dalje degradovati.

Fotokatalitički eksperimenti su rađeni u reaktoru koji je opisan u odeljku 3.2.2. Zbog kompleksnosti radikalskih reakcija mehanizam degradacije je komplikovan. Identifikovano je osam dominantnih degradacionih proizvoda kod oba pesticida. Potpuna degradacija pesticida je postignuta nakon 120 minuta tretmana. Praćenje samo degradacije odnosno nestajanja pika pesticida se ne može upotrebiti za određivanje efikasnosti procesa. Ponekad samo praćenje ovog parametra može biti pogrešno zbog formiranja proizvoda degradacije koji su toksičniji od polaznog pesticida (primer okson derivati organofosfornih pesticida). Zbog toga je određena efikasnost mineralizacije (*Tabela 5*) i urađene su studije toksičnosti (odeljak 4.8). Potpuna mineralizacija kod

fotokatalitičkog tretmana nije postignuta (52% efikasnost mineralizacije za mezotrion i 72% za sulkotrion).

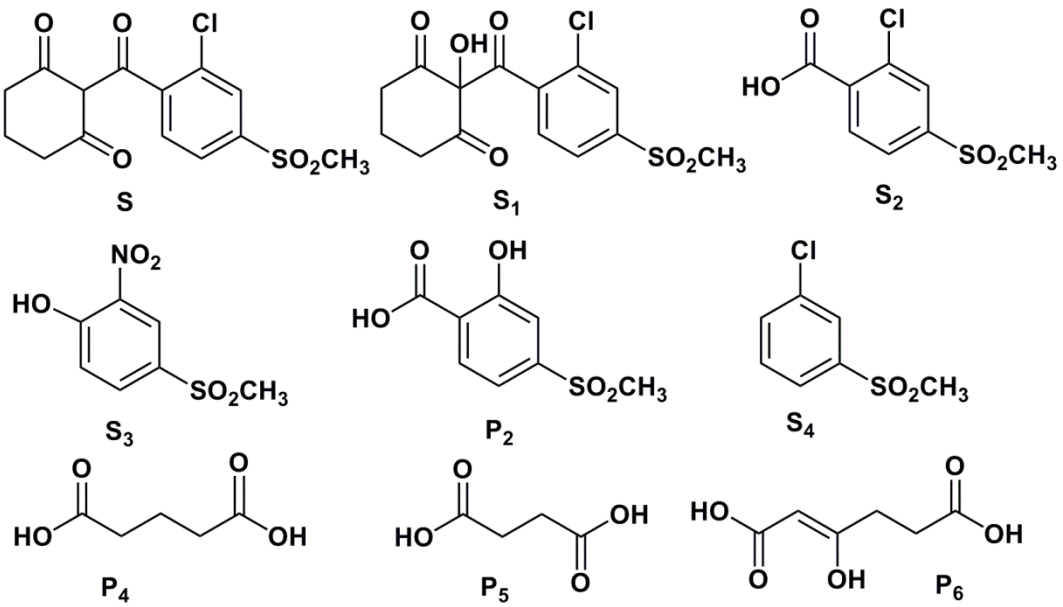
Identifikovani degradacioni proizvodi mezotriona su: 2-hidroksi-2-(4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoil)cikloheksan-1,3-dion (M_1), 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2), 4-metilsulfonil-2-nitrofenol (M_3), 1-metilsulfonil-3-nitrobenzen (M_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i alifatične karboksilne kiseline: glutarna kiselina (P_4), ćilibarna kiselina (P_5) i 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6). Njihove strukture su prikazane na *Slici 45*, a molekulske formule i mase u *Tabeli 5*.



***Slika 45**: Identifikovani proizvodi degradacije mezotriona (200 ppm) primenom fotokatalize (80 minuta)*

Fotokatalitčkom degradacijom sulkotriona nastaju sledeći proizvodi: 2-(2-hloro-4-(metilsulfonil)benzoil)-2-hidroksicikloheksan-1,3-dion (S_1), 2-hloro-4-metilsulfonil-benzoeva kiselina (S_2), 2-hloro-4-metilsulfonilfenol (S_3), 1-hloro-3-metilsulfonilbenzen (S_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i alifatične karboksilne kiseline: glutarna kiselina (P_4), ćilibarna kiselina (P_5) i 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6). Njihove strukture su prikazane na *Slici 46*, a molekulske formule i mase u *Tabeli 6*. Kao i u slučaju degradacije Fentonovim reagensom P oznaka za zajedničke degradacione

proizvode oba pesticida, M oznaka za degradacione proizvode mezotriona, a S oznaka za degradacione proizvode sulkotriona.



***Slika 46**: Identifikovani proizvodi degradacije sulkotriona (200 ppm) primenom fotokatalize (80 minuta)*

***Tabela 6**: Mase pesticida (konc. 200 ppm) i dobijenih degradacionih proizvoda nakon fotokatalize (80 minuta)*

Proizvod	Molekulska formula	DBE*	Teorijski m/z, $[M-H]^-$	Eksperimentalni m/z, $[M-H]^-$	ppm**
M	$C_{14}H_{13}NO_7S$	9	338.0340	338.0328	3.55
M_1	$C_{14}H_{13}NO_8S$	9	354.0284	354.0276	2.26
M_2	$C_8H_7NO_6S$	6	243.9916	243.9915	0.41
M_3	$C_7H_7NO_5S$	5	215.9967	215.9961	2.78
M_4	$C_7H_7NO_4S$	5	200.0018	200.0021	1.50
S	$C_{14}H_{13}O_5ClS$	8	327.0094	327.0090	1.22
S_1	$C_{14}H_{13}O_6ClS$	8	343.0043	343.0035	2.33
S_2	$C_8H_7O_4ClS$	5	232.9675	232.9677	0.86
S_3	$C_7H_7O_3ClS$	4	204.9726	204.9721	2.44
S_4	$C_7H_7O_2ClS$	4	188.9777	188.9780	1.59
P_2	$C_8H_8O_5S$	5	215.0014	215.0011	1.40
P_4	$C_5H_8O_4$	2	131.0344	131.0345	0.76
P_5	$C_4H_6O_4$	2	117.0188	117.0190	1.71
P_6	$C_6H_8O_5$	3	159.0293	159.0293	0.00

**Double Bond Equivalent – stepen nezasićenja, **ppm – relativna greška određivanja mase u ppm*

Fotokatalitička degradacija kao i Fentonova degradacija započinje raskidanjem veze između cikloheksandiona i ugljenika na kome se nalazi treća keto grupa. Ovo je potvrđeno identifikacijom 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (M_2), 4-metilsulfonil-2-nitrofenola (M_3), 1-metilsulfonil-3-nitrobenzena (M_4) i 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (P_2). Najveća razlika fotokatalitičke degradacije u odnosu na Fentonovu degradaciju se ogleda u proizvodu M_1 (2-hidroksi-2-(4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoil)cikloheksan-1,3-dion), odnosno S_1 za sulkotrion 2-(2-hloro-4-(metilsulfonil)benzoil)-2-hidroksicikloheksan-1,3-dion). Ovaj produkt nastaje hidroksilacijom polaznog triketona. Druga razlika se ogledala u identifikovanim alifatičnim karboksilnim kiselinama. Kod fotokatalitičke degradacije su identifikovane tri kiseline, glutarna kiselina (P_4), ćilibarna kiselina (P_5) i 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6), za razliku of Fentonove degradacije gde su identifikovane samo prve dve.

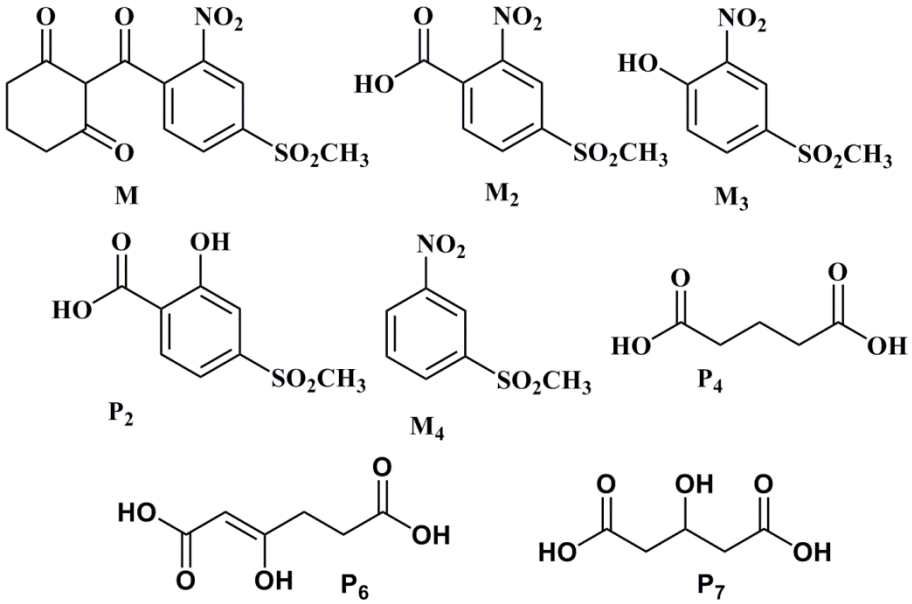
Kao i u slučaju Fentonove degradacije mezotrion i sulkotrion su dali analogne degradacione proizvode što potvrđuje isti mehanizam degradacije ovih triketona. Pretpostavljeni mehanizam fotokatalitičke degradacije je prikazan na *Slici 42* i označen sa FK.

4.4 Ozonizacija

Organski zagađivači se ozonom oksiduju selektivno. Ozon reaguje sa dvostrukim vezama, aktiviranim aromatičnim sistemima i neprotovanim aminima. Jedinstvena osobina ozona je ta što može produkovati hidroksilne radikale koji su jaki oksidanti. (Nagata et al., 2000) Zbog toga oksidacija ozonom može biti direktna ili indirektna (preko $OH^{\bullet}$ radikala). Elektron-donorske grupe povećavaju brzinu reakcije sa ozonom dok je elektron-privlačne grupe smanjuju. U ovom slučaju oba pesticida sadrže elektron-privlačne grupe ($-NO_2$ i –Cl) koje dezaktiviraju jezgro.

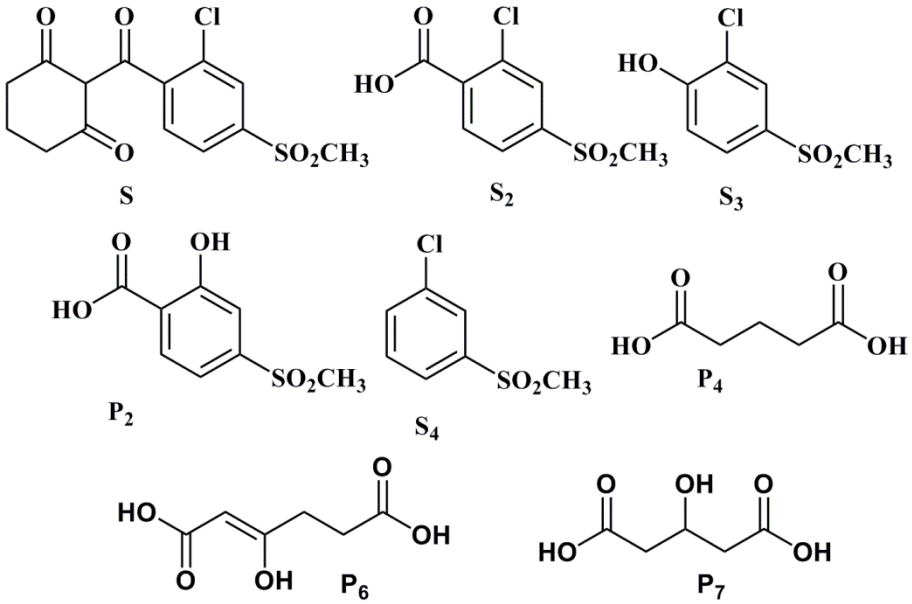
Kod degradacije ozonom je identifikovano sedam degradacionih proizvoda za oba pesticida. Potpuna degradacija je postignuta nakon 120 minuta tretmana, ali je efikasnost mineralizacije bila mala (6% za mezotrion, 18% za sulkotrion) (*Tabela 5*). Sa produžavanjem vremena tretmana nije dolazilo do povećanja efikasnosti mineralizacije.

Identifikovani degradacioni proizvodi mezotriona su: 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2), 4-metilsulfonil-2-nitrofenol (M_3), 1-metilsulfonil-3-nitrobenzen (M_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i alifatične karboksilne kiseline: glutarna kiselina (P_4), 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6) i 3-hidroksipentan-dikiselina (P_7). Njihove strukture su prikazane na *Slici 47*, a molekulske formule i mase u *Tabeli 6*.



***Slika 47**: Identifikovani proizvodi degradacije mezotriona (200 ppm) nakon ozonizacije (120 minuta)*

Identifikovani degradacioni proizvodi sulkotriona su: 2-hloro-4 metilsulfonilbenzoeva kiselina (S_2), 2-hloro-4-metilsulfonil-fenol (S_3), 1-hloro-3-metilsulfonilbenzen (S_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i alifatične karboksilne kiseline: glutarna kiselina (P_4), 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6) i 3-hidroksipentan-dikiselina (P_7). Njihove strukture su prikazane na *Slici 48*, a molekulske formule i mase u *Tabeli 7*. P je oznaka za zajedničke degradacione proizvode oba pesticida, M oznaka za degradacione proizvode mezotriona, a S oznaka za degradacione proizvode sulkotriona.



***Slika 48**: Identifikovani proizvodi degradacije sulkotriona (200 ppm) nakon ozonizacije (120 minuta)*

***Tabela 7**: Mase pesticida (konc. 200 ppm) i dobijenih degradacionih proizvoda nakon ozonizacije (120 minuta)*

Proizvod	Molekulska formula	DBE*	Teorijski m/z, $[M-H]^-$	Eksperimentalni m/z, $[M-H]^-$	ppm**
M	$C_{14}H_{13}NO_7S$	9	338.0340	338.0328	3.55
M_2	$C_8H_7NO_6S$	6	243.9916	243.9915	0.41
M_3	$C_7H_7NO_5S$	5	215.9967	215.9961	2.78
M_4	$C_7H_7NO_4S$	5	200.0018	200.0021	1.50
S	$C_{14}H_{13}O_5ClS$	8	327.0094	327.0090	1.22
S_2	$C_8H_7O_4ClS$	5	232.9675	232.9677	0.86
S_3	$C_7H_7O_3ClS$	4	204.9726	204.9721	2.44
S_4	$C_7H_7O_2ClS$	4	188.9777	188.9780	1.59
P_2	$C_8H_8O_5S$	5	215.0014	215.0011	1.40
P_4	$C_5H_8O_4$	2	131.0344	131.0345	0.76
P_6	$C_6H_8O_5$	3	159.0293	159.0293	0.00
P_7	$C_5H_8O_5$	2	147.0293	147.0295	1.36

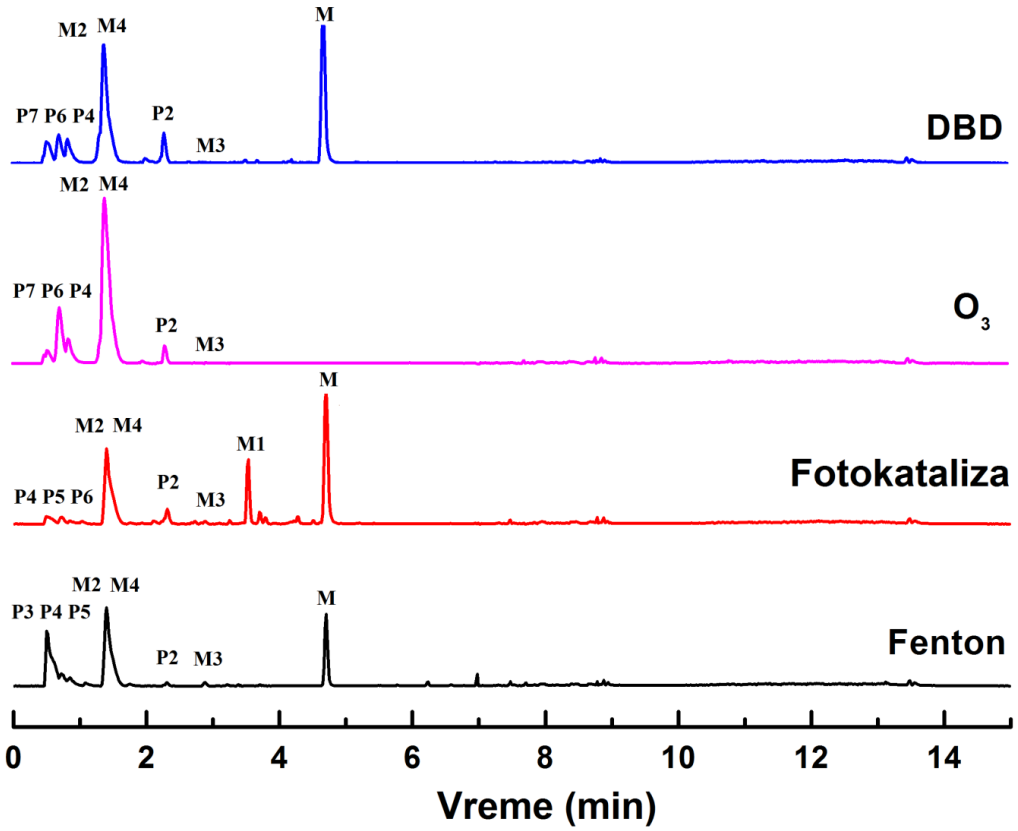
**Double Bond Equivalent – stepen nezasićenja, **ppm – relativna greška određivanja mase u ppm*

Kod ozonizacije je primećen sličan mehanizam kao i kod prva dva ispitivana AOP-a. Degradacija započinje raskidanjem veze između cikloheksadiona i ugljenika sa trećom keto grupom. Razlika u degradacionim proizvodima se ogleda u alifatičnim

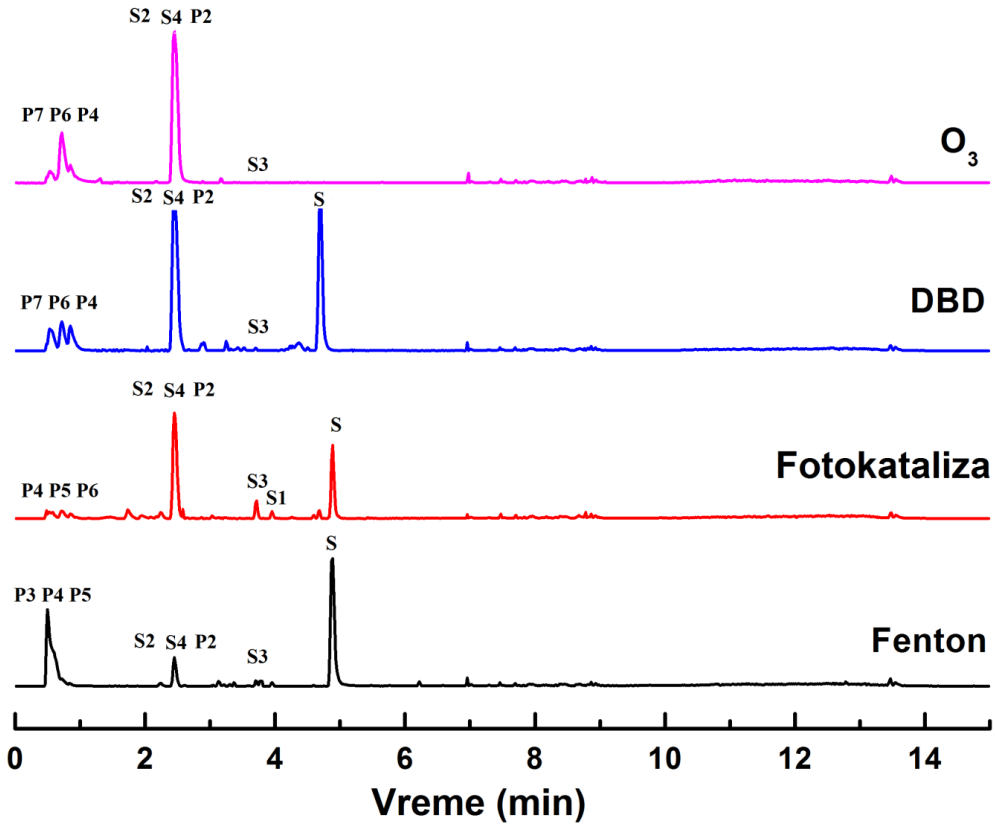
karboksilnim kiselinama za koje se pretpostavlja da nastaju degradacijom cikloheksadiona (P_1). Ozonizacijom oba pesticida nastaju glutarna kiselina (P_4), 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6) i 3-hidroksipentan-dikiselina (P_7). Nastale karboksilne kiseline ne reaguju sa ozonom tako da se ovde završava degradacija. Prilikom ozonizacije nije došlo do otvaranja aromatičnog prstena što navodi na zaključak da je direktna ozonizacija više favorizovan, i to zbog snižavanja pH vrednosti tokom degradacija (početni pH 9). Ovo potvrđuje i mali stepen mineralizacije. Pretpostavljeni mehanizam degradacije mezotriona i sulkotriona je obeležen sa O_3 na *Slici 42*.

4.5 Degradacija pomoću DBD reaktora

DBD reaktor je netermalni plazma reaktor. Konstrukcija reaktora je opisana u odeljku 3.2.4. Kod degradacije DBD reaktorom identifikovano je sedam degradacionih proizvoda za oba pesticida. Proizvodi degradacije pesticida u DBD reaktoru su identični sa proizvodima koji su dobijeni ozonizacijom, što ukazuje na sličan mehanizam ove dve degradacije. Sličnost u degradacionim proizvodima sa ozonizacijom je očekivana zbog toga što u DBD reaktoru pored hidroksilnihradikala između ostalih reaktivnih vrsta nastaje i ozon. Potpuna degradacija oba pesticida je postignuta nakon deset prolaza kroz DBD reaktor. Ako se uporedi efikasnost mineralizacije može se videti da se u tom pogledu dobijaju jako slične vrednosti sa ozonizacijom (*Tabela 5*). Jedina razlika koja je primećena se odnosi na intenzitete pikova alifatičnih karboksilnih kiselina glutarne (P_4), 3-hidroksi-2-heksen-dikiseline (P_6) i 3-hidroksipentan-dikiseline (P_7). Prisustvo produkata sa aromatičnim dezaktiviranim jezgrom ukazuje na favorizaciju ozona nad $OH^{\bullet}$ radikalima. Potvrda je i sniženje pH vrednosti rastvora pesticida tokom degradacije. Mehanizam degradacije pesticida DBD reaktorom je označen sa DBD na *Slici 42*.



***Slika 49**: UHPLC-Orbitrap-MS hromatogrami degradacionih proizvoda mezotriona (uzorak nakon 15 min degradacije Fentonovim reagensom, nakon 80 min fotokatalize, nakon 5. prolaza kroz DBD, nakon 120 min ozonizacije)*



***Slika 50**: UHPLC-Orbitrap-MS hromatogrami degradacionih proizvoda sulkotriona (uzorak nakon 15 min degradacije Fentonovim reagensom, nakon 80 min fotokatalize, nakon 5. prolaza kroz DBD, nakon 120 min ozonizacije)*

4.5.1 Primena homogenih katalizatora u DBD reaktoru

Upotreba homogenih katalizatora u procesima degradacije je u pogledu potrebnog broja dodatnih operacija mnogo jednostavnija u odnosu na heterogene katalizatore. Heterogeni katalizatori se nakon degradacije moraju ukloniti iz sistema preko imobilizacije na nosaču ili na neki drugi način. U tome je prednost homogenih katalizatora zato što se nakon tretmana ne moraju uklanjati iz sistema, uslov je da nisu toksični, tj. da su njihove koncentracije ispod dozvoljenih vrednosti. Ukoliko su koncentracije katalizatora veće od dozvoljenih vrednosti onda je potrebno njihovo uklanjanje iz sistema, što se lako postiže ili korekcijom pH usled čega dolazi do njihovog taloženja (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}) ili promenom redoks uslova. Vodonik-peroksid se

često koristi kao homogeni katalizator, a njegova prednost je to što je zeleni reagens, odnosno tokom stajanja se lako raspada na vodu i kiseonik.

U literaturi postoji jako malo radova o primeni homogenih katalizatora u netermalnim plazma reaktorima. Uglavnom je korišćeno gvožđe Fe^{2+} u cilju promovisanja Fentonove reakcije. (Reddy et al., 2013; Lou et al., 2012) Cilj primene homogenih katalizatora u DBD reaktoru je bio povećanje efikasnosti degradacije i mineralizacije mezotriona. Iz *Tabele 5* se može videti da je u DBD reaktoru postignuta jako mala efikasnost mineralizacije, pa je ideja bila da se primenom različitih katalizatora ispita mogućnost povećanja efikasnosti.

Ispitana su četiri katalitička sistema: Mn^{2+}/DBD, Co^{2+}/DBD, Fe^{2+}/DBD i H_2O_2/DBD. Optimizovane su koncentracije katalizatora i specifične gustine energije kako bi se dobila najveća efikasnost degradacije i mineralizacije. Katalitički eksperimenti su rađeni u DBD reaktoru koji je bio nešto drugačije konstrukcije (odeljak 3.2.4). Specifična gustina energije (*SED*) je izabrana kao nezavisna varijabla u cilju poređena efikasnosti degradacije. SED je definisana kao vrednost koja se dobija kada se snaga pražnjenja podeli sa protokom vodenog rastvora pesticida. U eksperimentima nije korigovana pH vrednost rastvora mezotriona (pH 3,17) zbog simulacije realnih uslova. Efikasnost degradacije je praćena pomoću HPLC tehnike, a efikasnost mineralizacije preko TOC vrednosti. Degradacioni proizvodi mezotriona u svim katalitičkim sistemima su identifikovani pomoću LC-Orbitrap-MS tehnike.

U eksperimentima je 500 ml rastvora pesticida (150 ppm mezotriona, nativni pH) recirkulisano deset puta na taj način što nije dolazilo do mešanja trenutno tretiranog rastvora i rastvora iz prethodnog prolaza. Nakon svake recirkulacije je uziman alikvot od 10 ml za HPLC analizu. Za svaki prolaz kroz reaktor SED je iznosio 31 kJ/L.

4.5.1.1 Katalitički sistem Mn^{2+}/DBD

Homogeni katalizatori utiču na razlaganje ozona koji nastaje u DBD reaktoru. Dva opšta mehanizma homogene katalize mogu biti:

1) razlaganje ozona u reakciji sa metalnim jonima i generisanje slobodnih radikala (98, 99) (Gracia et al., 1996; Piera et al., 2000; Sauleda, Brillas, 2001):

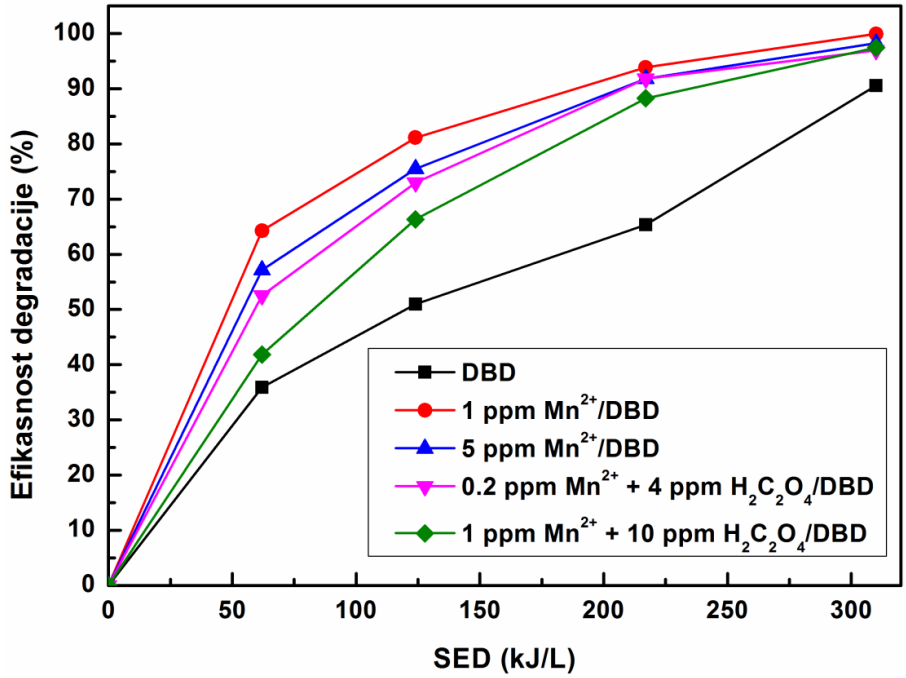
$$Mn^{2+} + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{3+} + HO^{\bullet} + O_2 \text{ (98)}$$

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \text{ (99)}$$

2) formiranje kompleksa između organskog molekula i katalizatora i oksidacija nagrađenog kompleksa. (Pines, Reckhow, 2002; Beltran et al., 2003)

Koncentracija metala može uticati na efikasnost procesa i na sam mehanizam. Upoređena je efikasnost degradacije mezotriona u katalitičkom i nekatalitičkom DBD tretmanu. U katalitičkom DBD tretmanu testirane su koncentracije jona Mn^{2+}od 1 ppm i 5 ppm. Oba katalitička sistema sa Mn^{2+} su pokazala bolju efikasnost degradacije u poređenju sa nekatalitičkim tretmanom (*Slika 51*). U pogledu ove dve koncentracije dobijena je nešto veća efikasnost sa 1 ppm Mn^{2+} i tom prilikom je postignuta potpuna degradacija mezotriona kada je u sistem uvedeno SED 310 kJ/L. Manja efikasnost katalitičkog sistema 5 ppm Mn^{2+}/DBD se može objasniti time što je višak jona Mn^{2+} trošio ozon da bi se oksidovao do MnO_2. Ovo je potvrđeno pojavom mrke boje rastvora pesticida nakon tretmana.

Kako bi se ispitala mogućnost formiranja kompleksa i redoks ciklusa između katalizatora i organskog molekula u katalitički sistem Mn^{2+}/DBD je dodata oksalna kiselina. U literaturi je kod ozonizacije primećeno da oksalna kiselina može redukovati MnO_2 to Mn^{2+}. Korišćen je odnos Mn^{2+} i oksalne c/c =1/10 (1 ppm Mn^{2+} i 10 ppm oksalne) i c/c =1/20 (0,2 ppm Mn^{2+} i 4 ppm oksalne). (Xiao et al., 2008) Odnos 1/20 se pokazao kao efikasniji. Međutim oba sistema sa oksalnom su pokazala manju efikasnost u DBD tretmanu od katalitičkih sistema koji su sadržali samo Mn^{2+}. Ovo se može pripisati reakciji oksalne kiseline sa reaktivnim vrstama u DBD reaktoru, zbog čega one postaju manje dostupne za reakciju sa mezotrionom (*Slika 51*).



***Slika 51**: Efikasnost degradacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa dodatkom jona Mn^{2+}, Mn^{2+} i oksalne kiseline*

Sa *Slike 51* se vidi da su svi katalitički sistemi Mn^{2+}/DBD bili efikasniji u degradaciji mezotriona od nekatalitičkog DBD tretmana. Od ovih sistema je najefikasniji bio 1 ppm Mn^{2+}/DBD u kome je potpuna degradacija mezotriona postignuta sa SED 310 kJ/L, što je u odnosu na sam DBD tretman poboljšanje efikasnosti od 10%.

4.5.1.2 Katalitički sistem Fe^{2+}/DBD

Joni Fe^{2+} se obično koriste kao katalizatori sa ciljem povećanja oksidacione moći vodonik-peroksida koji se generiše u DBD reaktoru preko formiranja $OH^{\bullet}$ radikala u Fentonovoj reakciji:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^- \quad (100)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad (101)$$

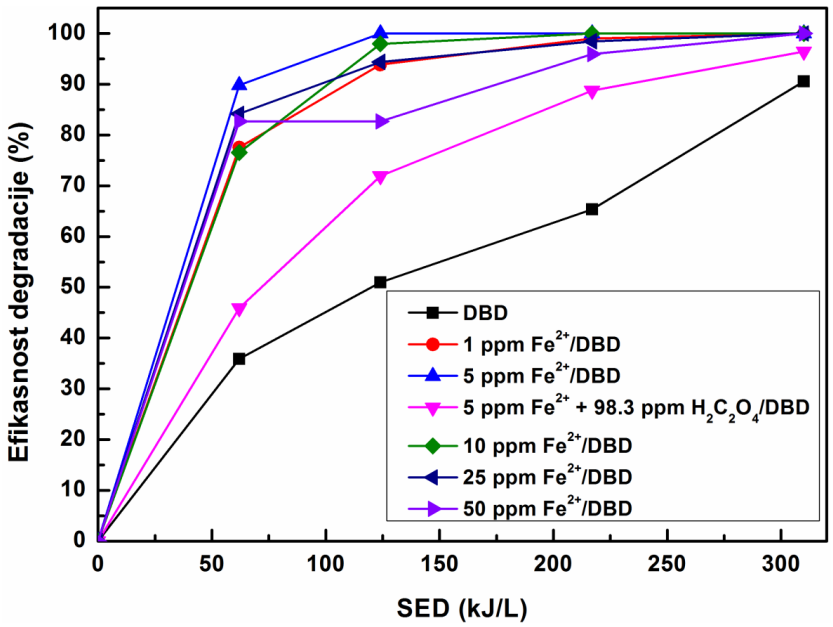
Joni Fe^{2+} se oksiduju pomoću vodonik-peroksida do jona Fe^{3+}, hidroksilnih radikala i hidroksilnog anjona (100). Fe^{3+} se zatim redukuje nazad do Fe^{2+} i hidroperoksilnog radikala, $HO_2^{\bullet}$ (101).

$OH^{\bullet}$ radikali mogu nastati i rekcijom Fe^{2+} sa ozonom iz DBD reaktora (Sauleda, Brillas, 2001):

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (102)$$

$$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (103)$$

Koncentracije jona Fe^{2+} u eksperimentima su bile 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm i 50 ppm. Sve koncentracije Fe^{2+} su pokazale veću efikasnost degradacije u odnosu na nekatalitički DBD tretman (*Slika 52*). Najveću efikasnost je pokazao sistem 5 ppm Fe^{2+}/DBD u kome je postignuto potpuno uklanjanje mezotriona za SED 124 kJ/L. Ovo je značilo povećanje efikasnosti od 50% u odnosu na sam DBD.



***Slika 52**: Efikasnost degradacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa dodatkom jona Fe^{2+}, Fe^{2+} i oksalne kiseline*

Koncentracije katalizatora iznad 5 ppm su pokazale manju efikasnost što se može objasniti reakcijom viška jona Fe^{2+} sa FeO^{2+} (104) ili $OH^{\bullet}$ radikalima (105) (Wu et al., 2008):

$$FeO^{2+} + Fe^{2+} + 2H^{+} \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \text{ (104)}$$

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \text{ (105)}$$

Ispitani su i katalitički sistemi sa Fe^{2+} jonima i oksalnom kiselinom. Izabrana je koncentracija Fe^{2+} od 5 ppm zbog toga što je pokazala najveću efikasnost, a koncentracija oksalne je bila 98,3 ppm (odnos Fe^{2+}/oksalna je c/c =1/20). Katalitički sistem Fe^{2+}/oksalna kiselina/DBD je pokazao manju efikasnost od svih sistema Fe^{2+}/DBD što se može objasniti na isti način kao i u slučaju sistema Mn^{2+}/oksalna kiselina/DBD. Dodavanje oksalne kiseline je dalo bolju efikasnost u odnosu sa nekatalitički DBD tretman, ali manju efikasnost u odnosu na katalitčke sisteme Fe^{2+}/DBD i Mn^{2+}/DBD (*Slika 52*). Iz tog razloga oksalna kiselina nije korišćena u daljim eksperimentima.

4.5.1.3 Katalitički sistem Co^{2+}/DBD

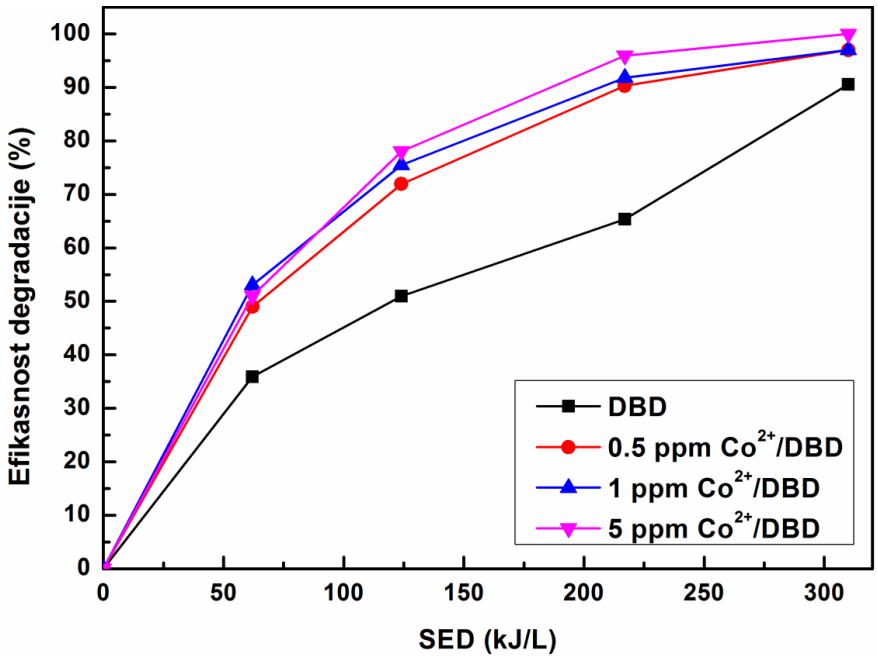
Kod katalitičkog sistema Co^{2+}/DBD dolazi do formiranja hidroksilnih radikala u reakciji jona Co^{2+}sa ozonom (106). Nastali $OH^{\bullet}$ radikali mogu reagovati sa ozonom i produkovati hidroperoksil radikale i kiseonik (107). (Wu et al., 2008)

$$Co^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow Co(OH)^{2+} + O_2 + HO^{\bullet} \text{ (106)}$$

$$HO^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \text{ (107)}$$

$$HO_2^{\bullet} + Co(OH)^{2+} \rightarrow Co^{2+} + H_2O + O_2 \text{ (108)}$$

Koncentracije jona Co^{2+} u eksperimentima su bile 0,5 ppm, 1 ppm i 5 ppm. Svi katalitički sistemi su pokazali bolju efikasnost u odnosu na nekatalitički DBD tretman (*Slika 53*). Sve tri koncentracije katalizatora su pokazale sličnu efikasnost, ali je sistem 5 ppm Co^{2+}/DBD bio malo efikasniji. Kod ovog sistema je potpuna degradacija mezotriona postignuta za SED 310 kJ/L, što je bilo za 9% efikasnije u odnosu na nekatalitički tretman za istu SED vrednost.



***Slika 53**: Efikasnost degradacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa dodatkom jona Co^{2+}*

4.5.1.4 Katalitički sistem H_2O_2/DBD

U cilju proučavanja efekta vodonik-peroksida na degradaciju mezotriona u DBD reaktoru ispitivane su dve koncentracije vodonik-peroksida: 10 mmol/L i 20 mmol/L. Zaključak je da dodavanje vodonik-peroksida povećava efikasnost degradacije mezotriona u DBD reaktoru (*Slika 54*). Ovo se može objasniti većom količinom $OH^{\bullet}$ radikala. Razlaganjem jednog molekula H_2O_2 nastaju dva hidroksilna radikala (109). (Dojčinović et al., 2011) Vodonik-peroksid može reagovati sa $O_2^{\bullet-}$ koji nastaje u DBD reaktoru i dati $OH^{\bullet}$ radikale i hidroksilne anjone (110).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (109)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO^{\bullet} + OH^{-} + O_2 \quad (110)$$

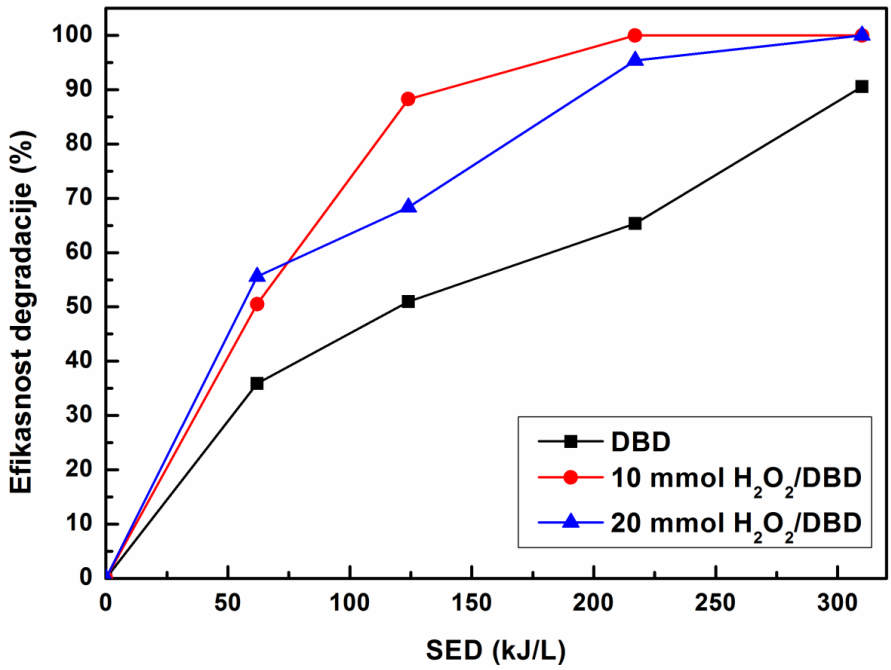
Katalitički sistem 10 mmol/L H_2O_2/DBD je bio efikasniji od 20 mmol/L H_2O_2/DBD. Kod njega je postignuto potpuno uklanjanje mezotriona za SED 217 kJ/L,

što predstavlja povećanje efikasnosti od 35% u odnosu na nekatalitički sistem za istu vrednost SED (*Slika 54*). Sistem 20 mmol/L H_2O_2/DBD je dao manju efikasnost zbog potrošnje $OH^{\bullet}$ radikala u reakciji sa viškom H_2O_2 (111) i $HO_2^{\bullet}$ (112).

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (111)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (112)$$

Optimalna koncentracija H_2O_2 za degradaciju rastvora mezotriona koncentracije 150 ppm u DBD reaktoru je bila 10 mmol/L.

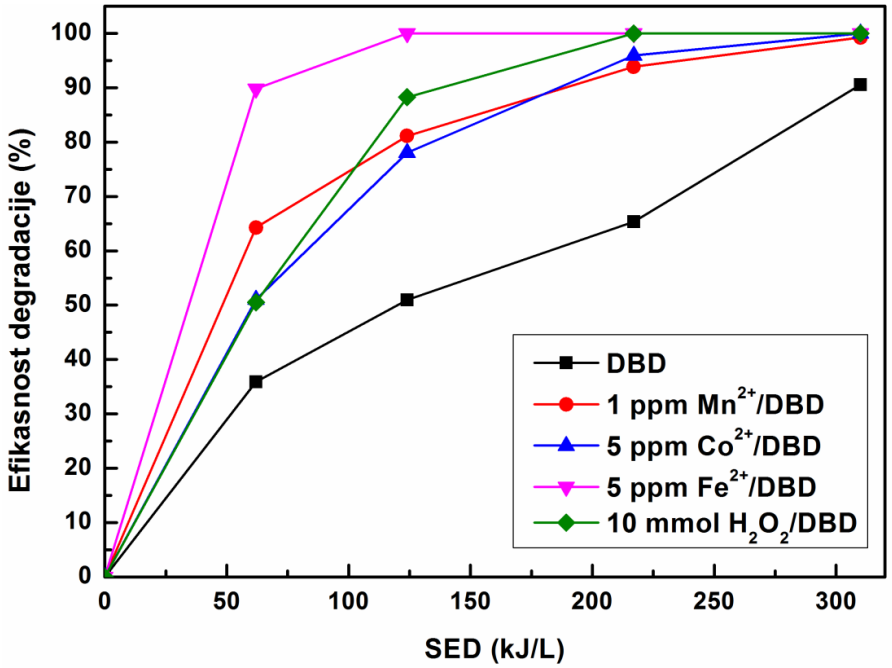


***Slika 54**: Efikasnost degradacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa dodatkom H_2O_2*

4.5.1.5 Poređenje katalitičkih sistema

Optimalne koncentracije katalizatora za degradaciju mezotriona su bile sledeće: za sistem Mn^{2+}/DBD je 1 ppm Mn^{2+}; za sistem Fe^{2+}/DBD je 5 ppm Fe^{2+}; za sistem Co^{2+}/DBD je 5 ppm Co^{2+}; za H_2O_2/DBD je 10 mmol/L H_2O_2. Poređenje efikasnosti degradacije za optimalne koncentracije sva četiri homogena katalizatora i nekatalitički

tretman je prikazano na *Slici 55*. Svi sistemi su se pokazali efikasnim za uklanjanje mezotriona u DBD reaktoru, ali je najefikasniji sistem bio 5 ppm Fe^{2+}/DBD. Ovaj katalitički sistem je povećao efikasnost degradacije mezotriona za 50% u odnosu na nekatalitički sistem, za SED 124 kJ/L. Efikasnost degradacije mezotriona u DBD reaktoru je bila sledeća: (SED 124 kJ/L): 5 ppm Fe^{2+}/DBD > 10 mM H_2O_2/DBD > 1 ppm Mn^{2+}/DBD > 5 ppm Co^{2+}/DBD > DBD bez katalizatora. Za SED 310 kJ/L kod svih katalitičkih sistema je efikasnost degradacije mezotriona bila 100%, dok je kod nekatalitičkog DBD tretmana efikasnost degradacije bila 91% (*Slika 55*).



***Slika 55**: Poređenje efikasnosti degradacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa dodatkom različitih katalizatora: 1 ppm Mn^{2+}, 5 ppm Co^{2+}, 5 ppm Fe^{2+} i 10 mmol H_2O_2*

U svim katalitičkim sistemima količina mezotriona se eksponencijalno smanjivala sa povećanjem specifične gustine energije (SED). Podaci sa svake degradacione krive su fitovani sa eksponencijalnom funkcijom sa koje je dobijena energijska konstanta, k_E (L/kJ) **(**Schiorlin et al., 2009) (113):

$$[P]_t = [P]_0 \, e^{-k_E \cdot SED} \quad (113)$$

Pošto su plazma katalitički sistemi ispitivani u funkciji specifične gustine energije (SED) korišćena je energijska konstanta umesto konstante brzine reakcije. U *Tabeli 8* su prikazane k_E i R^2 vrednosti za različite katalitičke eksperimente. Može se videti da je katalitički sistem koji je pokazao najveću efikasnost degradacije, 5 ppm Fe^{2+}/DBD imao najveću k_E vrednost od 0,0371 L/kJ.

Tabela 8: *Energijske konstante (k_E) za degradaciju mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa dodatkom različitih katalizatora*

Katalizator/DBD sistem	k_E (L/kJ)	R^2 (Adj.)
DBD	0.0060 ± 0.0005	0.974
1 ppm Mn^{2+}/DBD	0.0151 ± 0.0009	0.995
5 ppm Mn^{2+}/DBD	0.0125 ± 0.0006	0.996
0.2 ppm Mn^{2+} + 4 ppm $H_2C_2O_4$/DBD	0.0114 ± 0.0004	0.998
1 ppm Mn^{2+} + 10 ppm $H_2C_2O_4$/DBD	0.0092 ± 0.0005	0.995
1 ppm Fe^{2+}/DBD	0.0238 ± 0.0004	0.999
5 ppm Fe^{2+}/DBD	0.0371 ± 0.0009	0.999
10 ppm Fe^{2+}/DBD	0.024 ± 0.001	0.998
25 ppm Fe^{2+}/DBD	0.029 ± 0.002	0.998
50 ppm Fe^{2+}/DBD	0.023 ± 0.006	0.962
5 ppm Fe^{2+} + 98.3 ppm $H_2C_2O_4$ /DBD	0.0101 ± 0.0001	0.999
0.5 ppm Co^{2+}/DBD	0.0107 ± 0.0003	0.998
1 ppm Co^{2+}/DBD	0.0118 ± 0.0003	0.999
5 ppm Co^{2+}/DBD	0.0122 ± 0.0005	0.997
10 mmol/L H_2O_2/DBD	0.014 ± 0.002	0.984
20 mmol/L H_2O_2/DBD	0.012 ± 0.001	0.984

Za optimalne kocentracije katalizatora su urađene analize vrednosti ukupnog organskog ugljenika (TOC) kako bi se uporedila efikasnost mineralizacije u katalitičkim DBD sistemima. Početni rastvor je bio mezotrion pre degradacije, a TOC vrednosti su određivane nakon što je SED 310 kJ/L uneta u rastvor pesticida. Efikasnost mineralizacije je određena preko formule:

$$\gamma = \left(\frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0}\right) \cdot 100 \quad (114)$$

gde je γ efikasnost mineralizacije (%); TOC_0 vrednost rastvora mezotriona pre degradacije; TOC_t vrednost nakon propuštanja kroz rastvor SED 310 kJ/L.

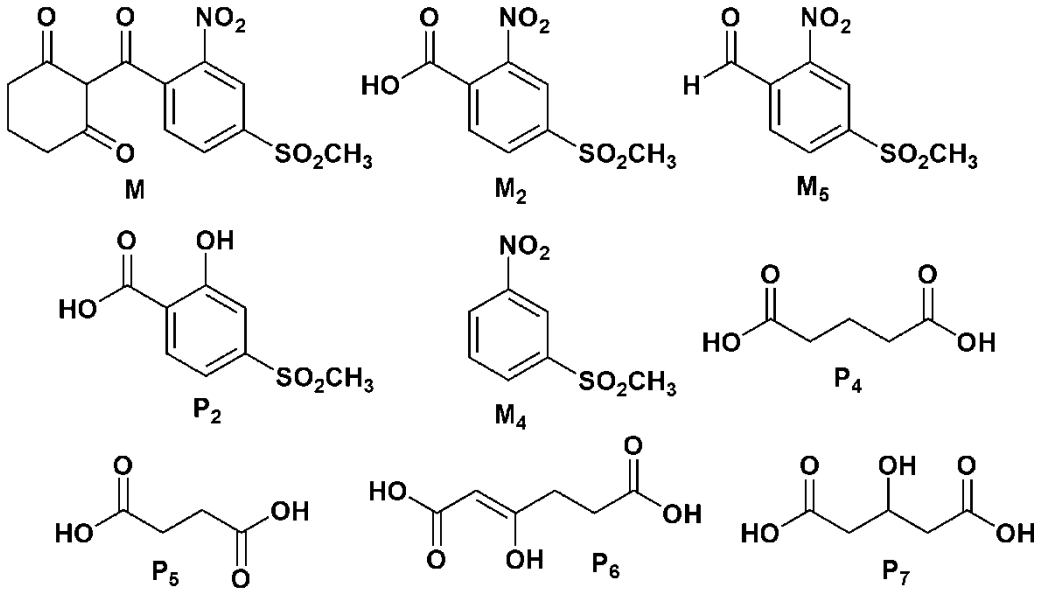
Nekatalitički DBD tretman je pokazao efikasnost mineralizacije od 34%, dok su svi katalitički DBD tretmani dali veću efikasnost, a najveću (71%) je pokazao sistem 10 mM H_2O_2/DBD. Katalitički sistem koji je pokazao najveću efikasnost degradacije (5 ppm Fe^{2+}/DBD) je dao efikasnost mineralizacije od 61%. Za sve katalitičke sisteme efikasnost mineralizacije je bila sledeća: 10 mM H_2O_2 (71%) > 5 ppm Fe^{2+} (61%) > 5 ppm Co^{2+} (38%) > DBD bez katalizatora (34%) > 1 ppm Mn^{2+} (28%) (*Tabela 9*).

Može se zaključiti da je katalitički sistem 10 mM H_2O_2/DBD povećao efikasnost mineralizacije mezotriona za 52% (SED 310 kJ/L) u odnosu na nekatalitički tretman.

Tabela 9: *TOC vrednosti i efikasnost mineralizacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru i sa dodatkom katalizatora (SED 310 kJ/L)*

	TOC vrednost (mg C/L)	Efikasnost mineralizacije (%)
mezotrion 150 ppm	94,10	0
DBD	62,50	34
1 ppm Mn^{2+}/DBD	67,40	28
5 ppm Co^{2+}/DBD	58,70	38
5 ppm Fe^{2+}/DBD	36,90	61
10 mM H_2O_2/DBD	27,60	71

Sledeći korak u eksperimentima je bila identifikacija degradacionih proizvoda i njihovo poređenje između različitih katalitičkih sistema. Identifikacija je urađena pomoću UHPLC-Orbitrap-MS analize. Snimljeni hromatogrami su prikazani na *Slici 57*, strukture svih identifikovanih degradacionih produkata su prikazane na *Slici 56*, a mase u *Tabeli 10*. P je oznaka za zajedničke degradacione proizvode oba pesticida, M oznaka za degradacione proizvode mezotriona, a S oznaka za degradacione proizvode sulkotriona. Hromatogrami su normirani tako što najintenzivniji pik ima obilnost 100 %, a intenziteti ostalih pikova se izražavaju u odnosu na najintenzivniji.

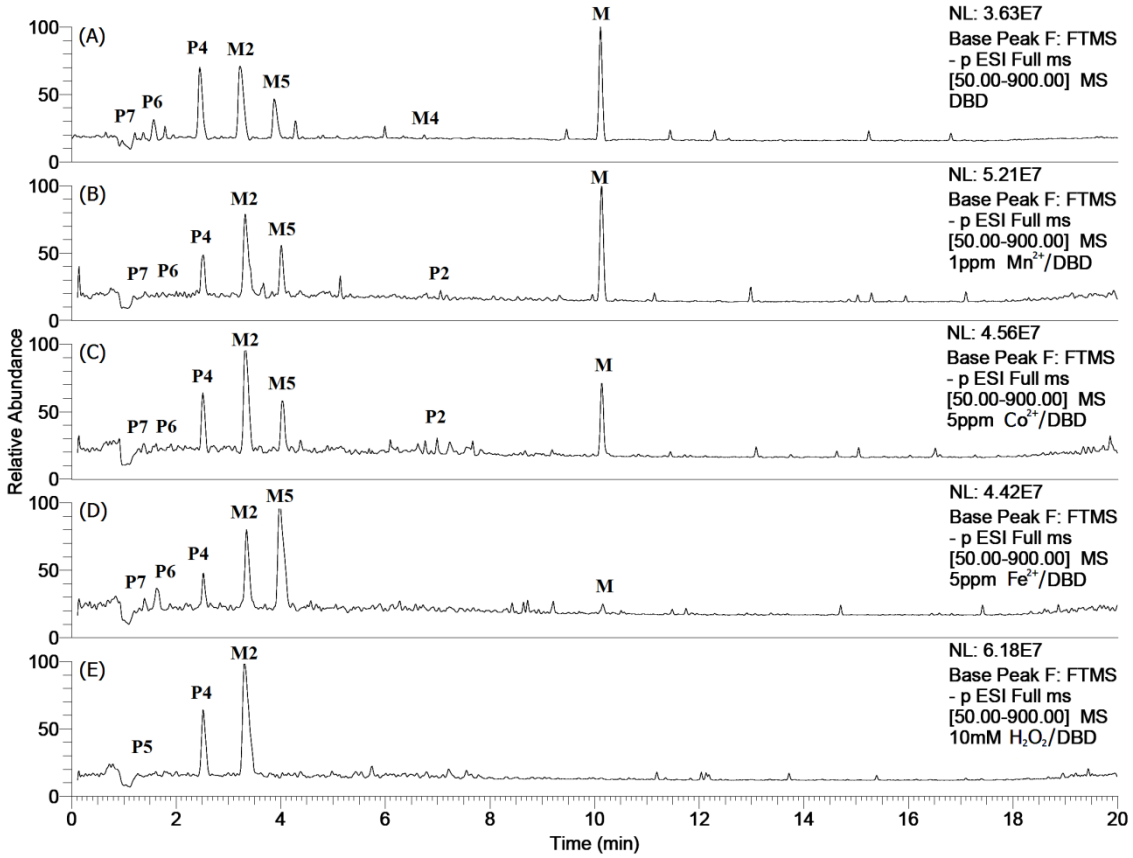


***Slika 56**: Identifikovani proizvodi mezotriona (150 ppm) tokom katalitičke DBD degradacije (SED 124 kJ/L)*

***Tabela 10**: Mase mezotriona (150 ppm) i dobijenih degradacionih proizvoda tokom katalitičkog tretmana (SED 124 kJ/L)*

Proizvod	Degradacija	Molekulska formula	DBE*	Teorijski m/z, $[M-H]^-$	Eksperimentalni m/z, $[M-H]^-$	ppm**
M	DBD; Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD; Fe^{2+}/DBD	$C_{14}H_{13}NO_7S$	9	338.03345	338.03186	4.70
M_2	DBD; Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD; Fe^{2+}/DBD; H_2O_2/DBD	$C_8H_7NO_6S$	6	243.99158	243.99051	4.39
M_4	DBD	$C_8H_8O_5S$	5	215.00142	215.00020	5.67
M_5	DBD; Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD; Fe^{2+}/DBD	$C_8H_6NO_5S$	6.5	227.99667	227.99542	5.48
P_2	Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD	$C_7H_7NO_5S$	5	215.99667	215.99539	5.93
P_4	DBD; Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD; Fe^{2+}/DBD; H_2O_2/DBD	$C_5H_8O_4$	2	131.03443	131.03401	3.21
P_5	H_2O_2/DBD	$C_4H_6O_4$	2	117.01878	117.01845	2.82
P_6	DBD; Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD; Fe^{2+}/DBD	$C_6H_8O_5$	3	159.02935	159.02866	4.34
P_7	DBD; Mn^{2+}/DBD; Co^{2+}/DBD; Fe^{2+}/DBD	$C_5H_8O_5$	2	147.02935	147.02875	4.08

**Double Bond Equivalent – stepen nezasićenja, **ppm – relativna greška određivanja mase u ppm*



Slika 57: *UHPLC-Orbitrap-MS hromatogrami proizvoda katalitičke degradacije mezotriona (150 ppm), SED 124 kJ/L: (A) DBD (B) 1 ppm Mn^{2+}/DBD, (C) 5 ppm Co^{2+}/DBD, (D) 5 ppm Fe^{2+}/DBD, (E) 10 mM H_2O_2/DBD*

Kod katalitičkih tretmana identifikovano je ukupno osam degradacionih proizvoda: 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2), 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehid (M_5), 1-metilsulfonil-3-nitrobenzen (M_4), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i alifatične karboksilne kiseline: glutarna kiselina (P_4), ćilibarna kiselina (P_5), 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina (P_6), i 3-hidroksipentan-dikiselina (P_7). Sa hromatograma (*Slika 57*) se mogu uočiti tri glavna degradaciona proizvoda: glutarna kiselina (P_4), 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2) i 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehid (M_5).

Primećeno je da postoji razlika u stepenu mineralizacije i degradacionim proizvodima između dva DBD reaktora koja su korišćena u radu. Ove razlike se mogu objasniti različitim konstrukcijama reaktora što daje zaključak da dolazi do različitih mehanizama degradacije i da sama konstrukcija reaktora igra jako bitnu ulogu u

tretmanu voda. Od pomenutih razlika u proizvodima najvažnija se ogleda u proizvodu 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehidu (M_5) koji je identifikovan kod jednog DBD reaktora. Samo postojanje aldehida u oksidacionim uslovima je jako iznenađujuće, pa se jedino može objanisniti prisustvom redukcionih vrsta. Od reduktivnih vrsta u plazmi može doći do formiranja elektrona iradijacijom vode ($E^0_{H_2O/e^-} = -2{,}77\ V$). (Lukes et al., 2012)

Takođe se mogu uočiti razlike u degradacionim proizvodima za nekatalitički i različite katalitičke DBD tretmane. Kod katalitičkih degradacija je primećeno smanjivanje intenziteta pikova proizvoda 3-hidroksi-2-heksen-dikiseline (P_6) i 3-hidroksipentan- dikiseline (P_7), u odnosu na nekatalitički tretman. 1-metilsulfonil-3-nitrobenzen (M_4) je identifikovan samo kod nekatalitičkog DBD tretmana, a 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) kod katalitičkih tretmana sa Mn^{2+} i Co^{2+} (*Slika 57, (B i C)*). Katalitički sistemi sa Mn^{2+} i Co^{2+} su dali iste degradacione produkte i veoma slične efikasnosti degradacije i energijske konstante, k_E, što ukazuje da imaju isti mehanizam reakcije koji uključuje reakciju sa ozonom i različit je od Fe^{2+} katalitičkog sistema.

Zanimljivo je posmatrati odnos intenziteta pikova 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (M_2) i 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehida (M_5). Kod svih sistema je veći intenzitet pika kiseline (M_2), osim sistema Fe^{2+}/DBD kod koga je veći intenzitet pika aldehida (M_5) (*Slika 57, (D)*). Pretpostavlja se da je najveća količina aldehida u Fe^{2+}/DBD sistemu zbog najveće konstante stabilnosti kompleksa gvožđa sa degradacionim proizvodima.

Katalitički sistem 10 mM H_2O_2/DBD (*Slika 57, (E)*) je dao značajno drugačije degradacione proizvode u odnosu na ostale katalitičke sisteme. Identifikovana su samo tri proizvoda: 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2), glutarna kiselina (P_4) i ćilibarna kiselina (P_5) i dobijena je najveća efikasnost mineralizacije (71%). Energijska konstanta, k_E (0,014 L/kJ) je bila niža nego kod Fe^{2+}/DBD sistema koji je dao najveću efikasnost degradacije (k_E 0,0371 L/kJ). Ovo se može objasniti većom produkcijom $OH^{\bullet}$ radikala, jedan molekul vodonik-peroksida daje dva radikala. Mala vrednost k_E sugeriše da se dodatna količina $OH^{\bullet}$ radikala troši na reakciju sa degradacionim proizvodima što vodi ka većem stepenu mineralizacije. Vodonik-peroksid povećava ukupnu oksidacionu moć plazme. Zbog toga se u ovom sistemu 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehid brzo

oksiduje do odgovarajuće kiseline (2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline), i nije identifikovan na hromatogramima.

U posebnom eksperimentu su određene rezidualne koncentracije mangana i kobalta nakon taloženja sa natrijum-hidroksidom. Rastvori su nakon taloženja filtrirani i analizirani na ICP-OES kako bi se odredile koncentracije ovih metala. Koncentracija mangana je bila 0,140 ppb, a kobalta 0,199 ppb. Prema regulativi WHO ove vrednosti su ispod dozvoljenih limita za pijaću vodu. Što se tiče koncentracije gvožđa, ne postoji regulativa zbog toga što se u pijaćoj vodi javlja u koncentracijama koje nemaju toksične efekte. Vodonik-peroksid je „zeleni reagens“ koji se spontano raspada na vodu i kiseonik pa samim tim ne predstavlja opasnost po vodene sisteme.

4.6 Elektrohemijska degradacija

Elektrohemijski procesi predstavljaju alternativu tradicionalnim metodama koje se koriste za tretman voda. Kod ovih metoda glavni reagens je elektron koji se smatra zelenim reagensom. On stupa u reakciju sa zagađivačem, ili dolazi do generisanja drugih reaktivnih vrsta koje reaguju sa molekulom zagađivača. U literaturi nisu zabeleženi primeri elektrohemijske degradacije triketonskih pesticida, pa je stoga zanimljivo ispitati mogućnost njihove degradacije i identifikovati proizvode koji tom prilikom nastaju.

4.6.1 Optimizacija elektrohemijskih parametara

U disertaciji je ispitana degradacija mezotriona i sulkotriona u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa natrijum-sulfatom kao osnovnim elektrolitom. Cilj je bio odrediti optimalne uslove u pogledu elektrodnog materijala, jačine struje i pH vrednosti.

4.6.1.1 Optimizacija elektrodnog materijala i pH vrednosti

Sa elektrohemijskog gledišta odabir elektrodnog materijala je od velike važnosti. Prema Comninellisovom mehanizmu aktivnih/neaktivnih elektroda upotreba različitih elektrodnih materijala može dati različite oksidujuće vrste i samim tim različiti

oksidacioni mehanizam. (Malpass et al., 2006) Degradacioni mehanizam uključuje formiranje hidroksilnih radikala na površini elektrode, zbog čega se elektrohemijske metode ubrajaju u AOP, nazivajući se još i EAOP (*eng. Electrochemical Advanced Oxidation Processes*).

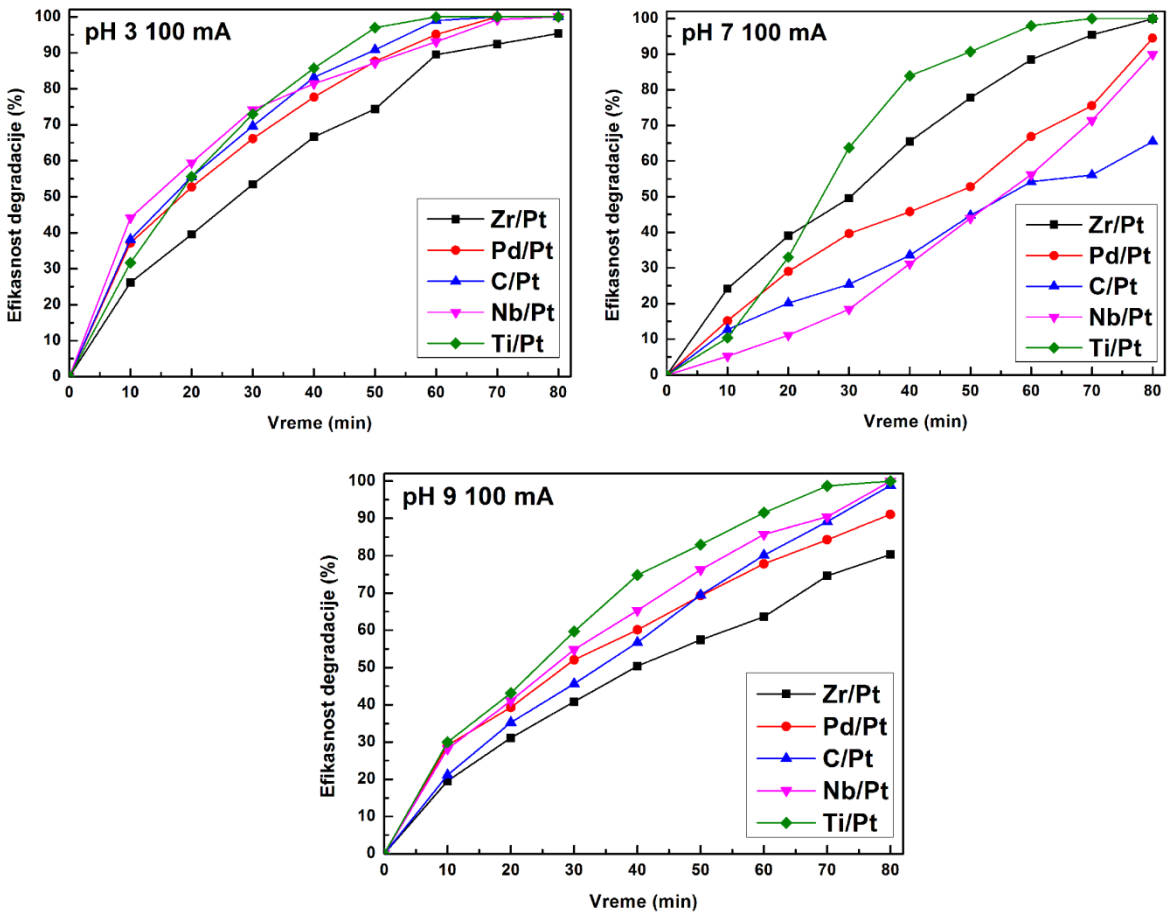
$$M + H_2O \rightarrow M(OH^{\bullet}) + H^+ + e^- \quad (115)$$

Nastali $OH^{\cdot}$ radikali zatim reaguju sa organskim molekulom zagađivača:

$$R + M(OH^{\bullet}) \rightarrow M + RO + H^+ + e^- \quad (116)$$

Ispitano je pet različitih elektrodnih sistema za degradaciju mezotriona: Zr/Pt, Pd/Pt, C/Pt, Nb/Pt i Ti/Pt, na 100 mA, i na različitim pH vrednostima: 3, 7 i 9 (*Slika 58*). Efikasnost degradacije je određena preko površine pika jednačinom (1).

pH vrednost rastvora je parametar koji značajno utiče na efikasnost elektrohemijske degradacije. Sa *Slike 58* se može videti da je za sve tri ispitane pH vrednosti najefikasniji elektrodni sistem bio Ti/Pt. Nakon elektrohemijskog tretmana pH vrednost rastvora mezotriona je ostala nepromenjena za kisele (pH 3) i neutralne (pH 7) početne uslove, dok se u baznim (pH 9) smanjivala. Ako se uporede ove tri pH vrednosti može se zaključiti da je najveća efikasnost degradacije postignuta u elektrodnom sistemu Ti/Pt u kiseloj sredini, tj.na pH 3. Na ovoj pH vrednosti potpuna degradacija mezotriona je postignuta nakon 60 minuta tretmana, dok je na pH 7 postignuta nakon 70 minuta, a na pH 9 nakon 80 minuta tretmana. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da je kisela sredina najviše pogodovala degradaciji, što se može objasniti prisutnim protonovanim oblikom mezotriona (pKa 3,12) i većom provodljivošću rastvora pesticida.



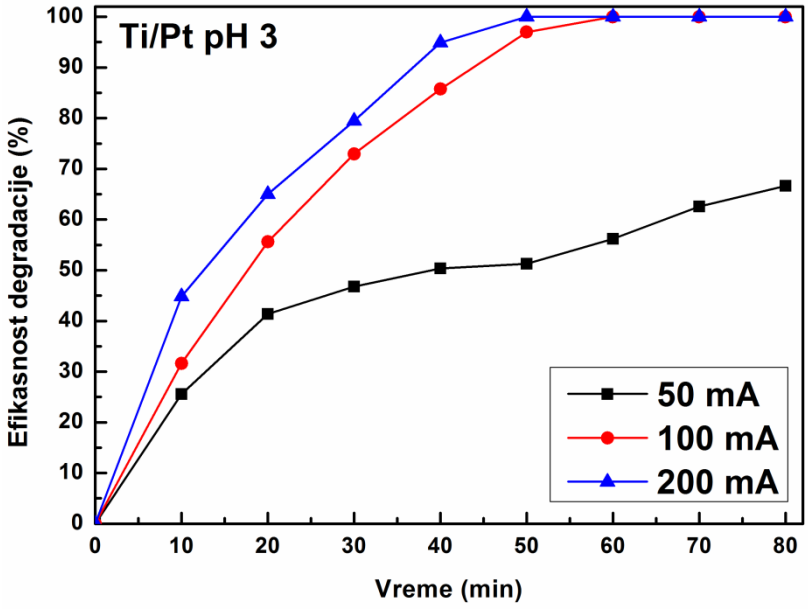
***Slika 58**: Efikasnost degradacije mezotriona (100 ppm) u različitim elektrodnim sistemima, na pH vrednostima 3, 7 i 9*

Optimalni uslovi za elektrohemijsku degradaciju mezotriona su u pogledu elektrodnog materijala Ti/Pt, i pH vrednost 3.

4.6.1.2 Optimizacija jačine struje

Sledeći korak u eksperimentima je bio optimizacija jačine struje. Veće vrednosti struje će povećati generisanje hidroksilnih radikala kao indirektnih oksidanata. Sa druge strane, pri većim vrednostima struje postoji veća mogućnost za odigravanje sporednih reakcija na elektrodama. U eksperimentima su ispitane vrednosti jačine struje od 50 mA, 100 mA i 200 mA, i njihov uticaj na efikasnost degradacije mezotriona. Može se primetiti da se efikasnost degradacije povećava sa povećanjem vrednosti struje (*Slika 59*). Najveća efikasnost je primećena na struji od 200 mA, pri kojoj je potpuna

degradacija mezotriona postignuta za 50 minuta. Na jačini struje od 100 mA efikasnost je bila nešto manja (60 minuta za potpunu degradaciju), dok je na 50 mA bila najmanje efikasna (66,66% uklanjanja pesticida za 80 minuta tretmana). Povećanje struje iznad 200 mA nije dovelo do značajnijeg povećanja efikasnosti procesa, usled sporednih reakcija na elektrodama i grejanja rastvora.



***Slika 59**: Efikasnost degradacije mezotriona (100 ppm) u elektrodnom sistemu Ti/Pt, pH 3 pri različitim vrednostima jačine struje*

Elektrohemijska degradacija je energetski intenzivan proces pa je stoga potrošnja električne energije veliki ekonomski problem. Potrošnja električne energije se računa preko formule (Kariyajjanavara et al., 2011):

$$E = \frac{V \cdot I \cdot t_E}{V_S} \cdot 10^{-3} \quad (117)$$

pri čemu E predstavlja potrošnju električne energije u kWh, V napon u voltima (V), I jačina struje u amperima (A), t_E vreme tretmana u satima (h) i V_s zapremina tretiranog rastvora pesticida (m^3).

Vrednosti potrošnje električne energije za elektrodni sistem Ti/Pt su prikazane u *Tabeli 11*. Vreme tretmana u tabeli je ono vreme koje je bilo potrebno za potpunu

degradaciju mezotriona pri datoj vrednosti struje. Iz *Tabele11* se vidi da je najmanja potrošnja električne energije na jačini struje od 100 mA (1,5 kWh/m^3). Pri jačini struje od 200 mA postignuto je potpuno uklanjanje mezotriona za 50 minuta ali je potrošnja energije bila značajno veća (3,32 kWh/m^3) zbog sporednih reakcija generisanja vodonika i kiseonika na elektrodama. Ukoliko se uzme u obzir prosečna cena kWh u Srbiji od 0,1 € za elektrohemijski tretman mezotriona bi bilo potrebno 0,160 – 0,332 € po m^3 tretiranog rastvora.

Tabela 11: *Potrošnja električne energije prilikom degradacije 100 ppm mezotriona u elektrodnom sistemu Ti/Pt, pH 3*

Jačina struje (A)	Gustina struje (A/m^2)	Vreme elektrolize (h)	Zapremina rastvora (m^3)	Potrošnja struje (kWh/m^3)
0,05	276,64	3,2	0,0001	1,60
0,10	553,28	1,0	0,0001	1,50
0,20	1106,56	0,83	0,0001	3,32

Na osnovu rezultata izabrana je optimalna vrednost jačine struje od 100 mA. Može se zaključiti da su optimalni parametri za elektrohemijsku degradaciju mezotriona: elektrodni sistem Ti/Pt, pH vrednost 3, i jačina struje 100 mA. Na optimalnim uslovima ispitana je degradacija drugog triketonskog pesticida, sulkotriona.

4.6.2 Analiza HPK vrednosti

U cilju praćena efikasnosti elektrohemijske degradacije mezotriona i sulkotriona na optimalnim uslovima (Ti/Pt, pH 3, 100 mA) određena je HPK vrednost rastvora, i to pre tretmana, nakon 50 minuta i 100 minuta tretmana. Sa produžavanjem vremena degradacije HPK vrednosti pesticida su se smanjivale (*Tabela 12*). Nakon 50 minuta elektrohemijskog tretmana postignuto je potpuno uklanjanje oba pesticida, ali je smanjenje HPK vrednosti bilo samo 33% za mezotrion i 37% za sulkotrion. Zaključak je da je potrebno produžiti vreme tretmana kako bi došlo do degradacije nastalih produkata, odnosno povećanja efikasnosti mineralizacije. Nakon 100 minuta elektrolize smanjenje HPK vrednosti je bilo 51%, odnosno 50%, iz čega se može zaključiti da se nakon potpune degradacije triketona njihovi produkti dalje degraduju u

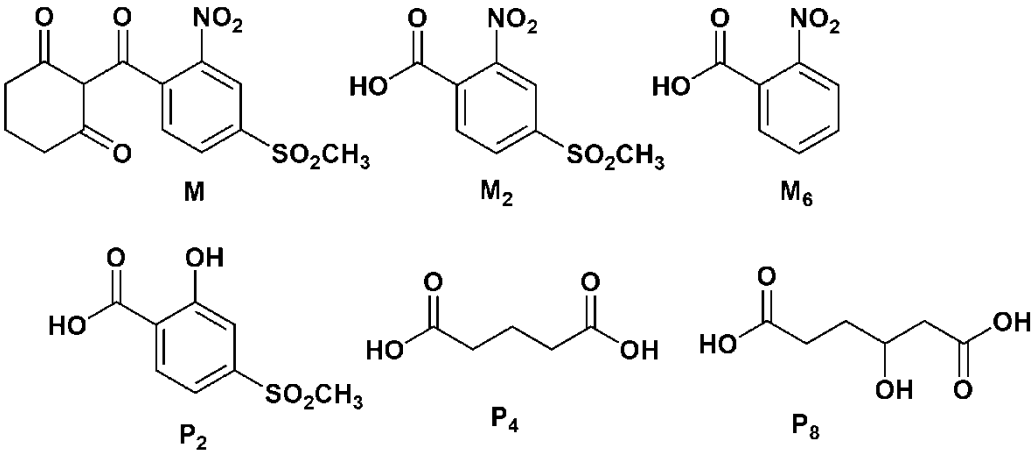
elektrohemijskoj ćeliji. Takođe treba napomenuti dobru korelaciju između mezotriona i sulkotriona u pogledu efikasnosti degradacije i mineralizacije.

Tabela 12: *Efikasnost degradacije pesticida (konc. 100 ppm) i HPK vrednosti rastora tokom elektrohemijskog tretmana na optimalnim uslovima*

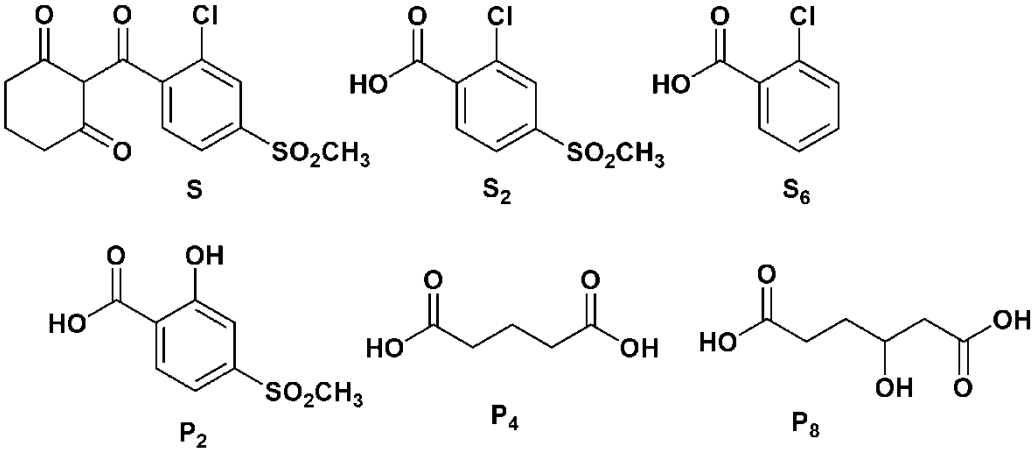
	Efikasnost degradacije (%)	HPK (mg/L O_2)	Efikasnost mineralizacije (%)
100 ppm mezotrion	0	112	0
50 min elektrolize	97	75	33
100 min elektrolize	100	55	51
100 ppm sulkotrion	0	148	0
50 min elektrolize	96	94	37
100 min elektrolize	100	74	50

4.6.3 Analiza degradacionih proizvoda

Degradacioni produkti pesticida su analizirani primenom UHPLC-Orbitrap-MS tehnike, prema istoj metodi kao i kod prethodnih degradacija. Analizirani su uzorci nakon 40 minuta elektrohemijske degradacije. Strukture identifikovanih proizvoda mezotriona su prikazane na *Slici 61* a sulkotriona na *Slici 62*, molekulske formule, stepen nezasićenja, teorijska i eksperimentalna vrednost m/z i relativna greška određivanja mase (*Δ*m) je prikazana u *Tabeli 13*, a hromatogrami na *Slici 62*. Kao i kod prethodnih degradacija P je oznaka za zajedničke degradacione proizvode oba pesticida, M oznaka za degradacione proizvode mezotriona, a S oznaka za degradacione proizvode sulkotriona.



***Slika 60**: Identifikovani proizvodi mezotriona (100 ppm) tokom elektrohemijske degradacije (40 minuta)*

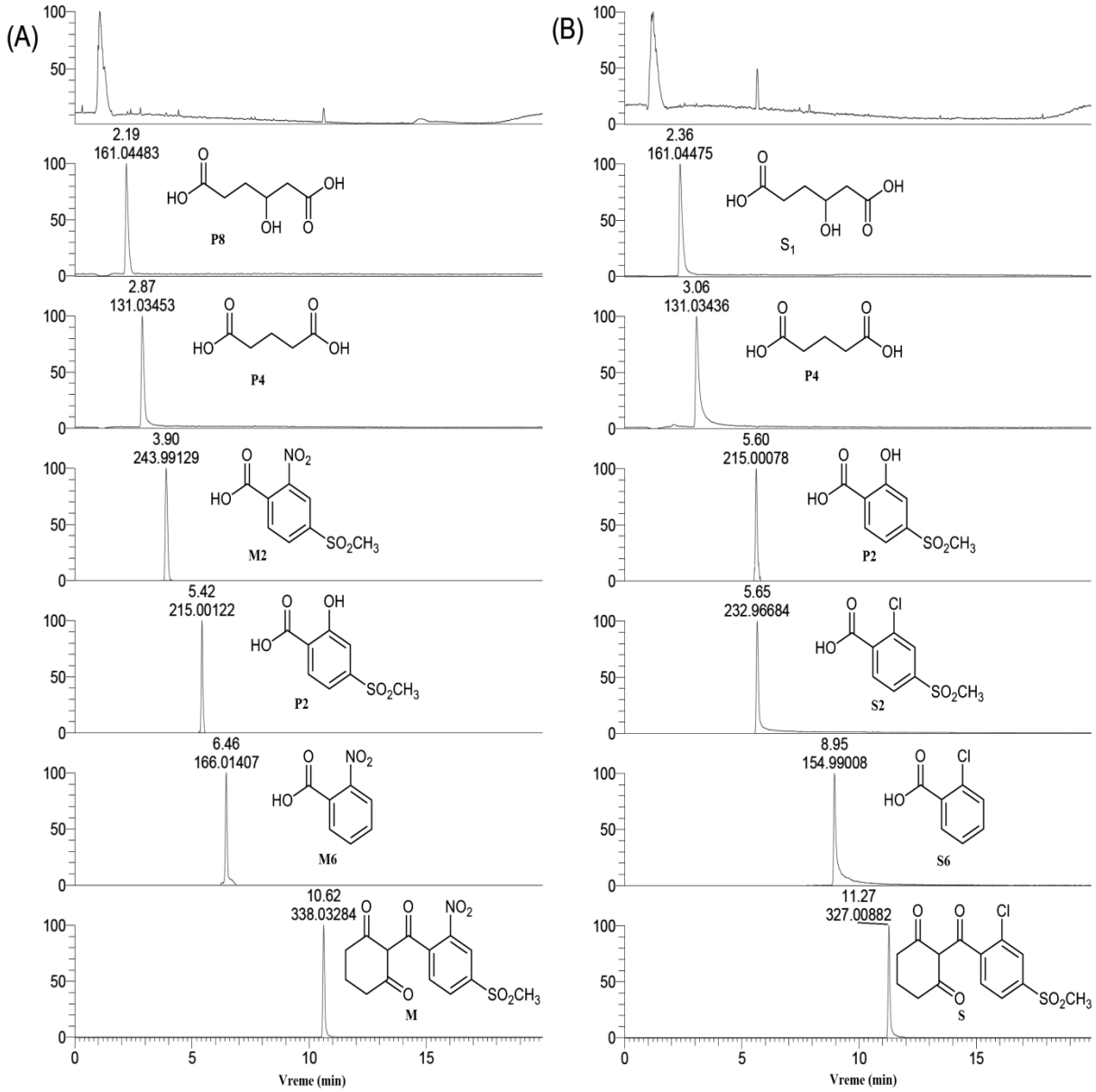


***Slika 61**: Identifikovani proizvodi sulkotriona (100 ppm) tokom elektrohemijske degradacije (40 minuta)*

Tabela 13: *Mase pesticida (konc. 100 ppm) i dobijenih degradacionih proizvoda nakon 40 minuta elektrohemijske degradacije*

Proizvod	Molekulska formula	DBE*	Teorijski m/z, $[M-H]^-$	Eksperimentalni m/z, $[M-H]^-$	ppm**
M	$C_{14}H_{13}NO_7S$	9	338.0335	338.0328	1.80
M_2	$C_8H_7NO_6S$	6	243.9916	243.9913	1.19
M_6	$C_7H_5NO_4$	6	166.0140	166.0141	0.24
S	$C_{14}H_{13}O_5ClS$	8	327.0094	327.0088	1.77
S_2	$C_8H_7O_4ClS$	5	232.9675	232.9668	2.96
S_6	$C_7H_5O_2Cl$	5	154.9900	154.9901	0.65
P_2	$C_8H_8O_5S$	5	215.0014	215.0012	0.93
P_4	$C_5H_8O_4$	2	131.0344	131.0345	0.76
P_8	$C_6H_{10}O_5$	2	161.0450	161.0448	1.06

**Double Bond Equivalent – stepen nezasićenja, **ppm – relativna greška određivanja mase u ppm*



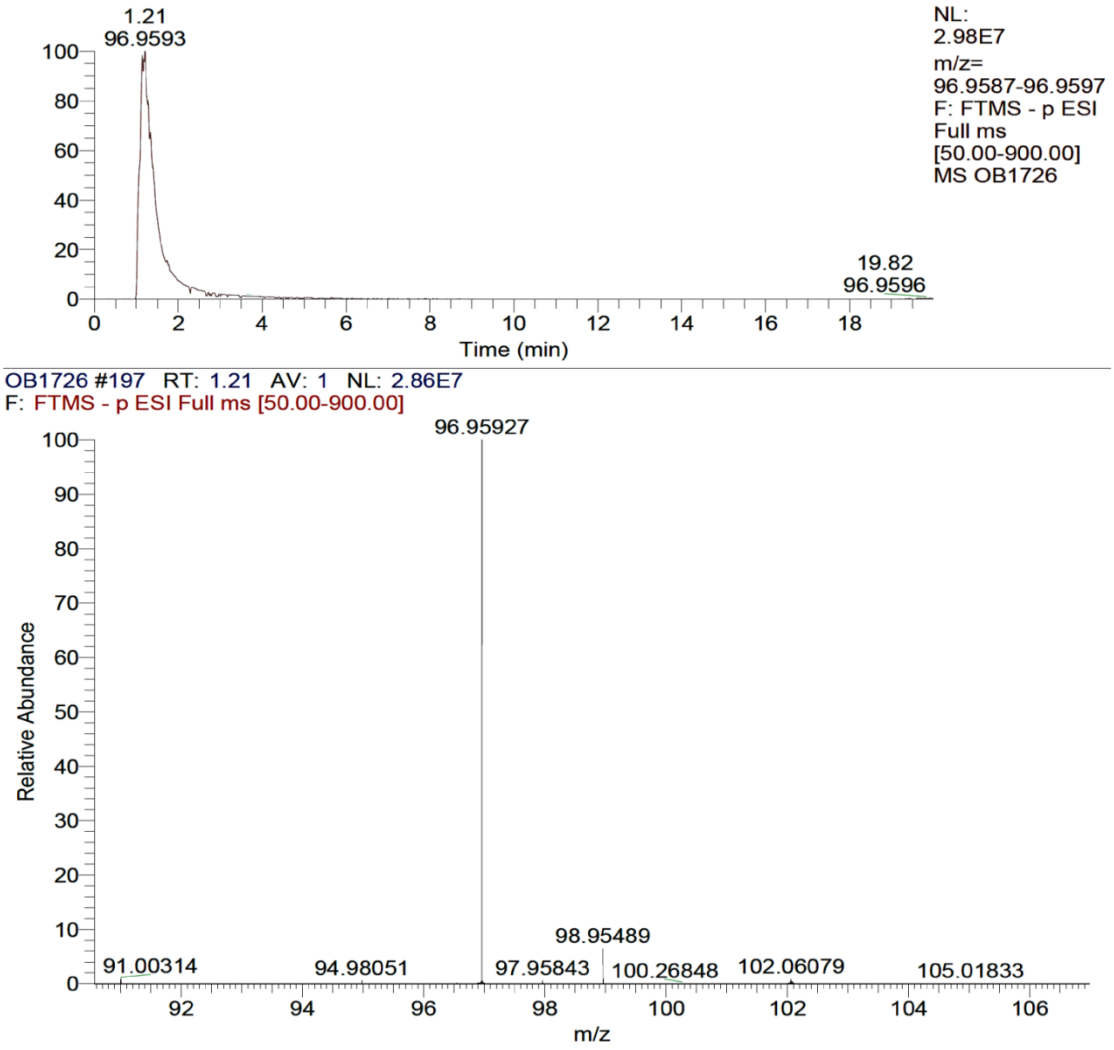
Slika 62: *UHPLC-MS hromatogrami proizvoda degradacije pesticida nakon 40 minuta elektrolize na optimalnim uslovima (elektrode Ti/Pt, pH 3, jačina struje 100 mA), strukture i retenciono vreme: (A) mezotriona, (B) sulkotriona*

MS analizom je identifikovano pet degradacionih produkata za oba pesticida, dve alifatične karboksilne kiseline i tri aromatična produkta. Tri produkta su bila identična za oba pesticida, dok su preostala dva bila analogna, sa razlkom u $–NO_2$, tj. –Cl grupi. Degradacioni produkti mezotriona su: 3-hidroksiheksan-dikiselina (P_8), glutarna kiselina (P_4), 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (M_2), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i 2-nitrobenzoeva kiselina (M_6).

Degradacioni produkti sulkotriona su: 3-hidroksiheksan-dikiselina (P_8), glutarna kiselina (P_4), 2-hloro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (S_2), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) i 2-hlorobenzoeva kiselina (S_6).

Na osnovu identifikovanih proizvoda se može zaključiti da degradacija triketona kao i kod ostalih AOP-a počinje raskidanjem veze između cikloheksandionskog prstena i treće karbonilne grupe. Nastali cikloheksandion elektrohemijskom degradacijom daje alifatične karboksilne kiseline, 3-hidroksiheksan-dikiselinu (P_8) i glutarnu kiselinu (P_4). Benzenov prsten ne podleže elektrohemijskoj degradaciji što je potvrđeno identifikacijom aromatičnih produkata: 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (M_2), 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline (P_2) i 2-nitrobenzoeve kiseline (M_6). Postojanje ovih aromatičnih produkata je u skladu sa malim smanjenjem HPK vrednosti (*Tabela 12*). 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina (P_2) koja je identifikovana kod degradacije oba pesticida ukazuje da kod elektrohemijske degradacije dolazi do supstitucije $–NO_2$ i –Cl gupe –OH grupom. Identifikovane 2-nitrobenzoeva kiselina (M_6) i 2-hlorobenzoeva kiselina (S_6) potvrđuju da dolazi do raskidanja veze između metilsulfonil grupe i benzenovog prstena kod oba pesticida. Ova dva produkta nisu identifikovana kod drugih AOP-a već samo kod elektrohemijske degradacije.

Na *Slici 62* se može primetiti da na hromatogramima oba pesticida nakon elektrohemijske degradacije dominira pik na retencionom vremenu 1,21 minut. Ovaj produkt predstavlja jon sumporne kiseline koja potiče od osnovnog elektrolita koji je korišćen prilikom elektrohemijskih degradacija, natrijum-sulfata. Kako bi se potvrdila pretpostavka ekstrahovan je ovaj produkt, m/z 96,9593 i prikazan na *Slici 63*. U njegovom masenom spektru se može videti karakteristični izotopski šablon sumpora ($_{32}S$ obilnost 100%, $_{34}S$ obilnosti 4,4%, tj. m/z 96,95927 – 100%, m/z 98,95489 – 4,4%) koji je potvrda pretpostavljene strukture.



***Slika 63**: Ekstrahovani jonski hromatogram pika m/z 96,9593 i njegov maseni spektar*

4.7 Degradacija u realnom uzorku vode

Prirodne vode su obično veoma kompleksni sistemi koji sadrže veliki broj različitih organskih i neorganskih supstanci koje mogu uticati na transformaciju zagađivača. Zbog toga je sam proces degradacije drugačiji u realnim uzorcima i model sistemima, i neophodno je ispitati uticaj vodenog matriksa na sam proces degradacije kako bi ona bila primenjiva za tretman realnih uzoraka vode. Degradacije su rađene na isti način sa tom razlikom što je umesto dejonizovane vode korišćena dunavska voda.

Manja efikasnost degradacije je primećena kod uzoraka sa dunavskom vodom, za oba pesticida: za 27% kod fotokatalize, za 15% kod ozonizacije, i za 20% kod DBD

tretmana. Do manje efikasnosti degradacije u dunavskoj vodi dolazi usled kompeticije pesticida sa organskom materijom i neorganskim jonima prisutnim u vodi za reakciju sa reaktivnim oksidativnim vrstama. Izuzetak je bila degradacija Fentonovim reagensom kod koje je veća efikasnost degradacije bila u dunavskoj vodi (11%). Ovo se može objasniti prisustvom huminskih kiselina u prirodnim vodama i povećanom redukcijom kompleksa Fe(III)-humata do Fe(II), što pokreće katalitički ciklus Fe(II) – Fe(III). Nastali joni Fe(II) stupaju u reakciju sa vodonik-peroksidom formirajući nove hidroksilneradikale koji stupaju u reakciju sa pesticidom. U radu Vione i saradnika (Vione et al., 2004) ispitan je uticaj huminskih kiselina na degradaciju fenola Fentonovim reagensom, i utvrđeno je da huminske kiseline favorizuju degradaciju fenola. Ovaj efekat huminskih kiselina je jako značajan za praktičnu primenu Fentonove reakcije u tretmanu voda koje sadrže pesticide.

Kod elektrohemijske degradacije upoređena je efikasnost degradacije mezotriona u dejonizovanoj i dunavskoj vodi pri optimalnim uslovima (Ti/Pt, pH 3, 100 mA) (*Tabela 14*). U realnom uzorku vode je primećena nešto manja efikasnost degradacije. Najveća razlika u efikasnosti je u prvih 40 minuta tretmana (88% u dejonizovanoj vodi, 58% u dunavskoj vodi). Nakon 60 minuta tretmana primećene su slične efikasnosti, a nakon 80 minuta degradacija mezotriona je potpuna u oba slučaja.

Tabela 14: *Poređenje efikasnosti eletrohemijske degradacije mezotriona (100 ppm) u dejonizovanoj vodi i realnom uzorku vode, pri optimalnim uslovima (elektrode Ti/Pt, pH 3, jačina struje 100 mA)*

100ppm mezotriona	Efikasnost degradacije (%)	
	Destilovana voda	Dunavska voda
start	0	0
20 min	57	32
40 min	88	58
60 min	98	94
80 min	100	100

4.8 Testovi toksičnosti

Degradacija pesticida, odnosno njihovo pretvaranje u druge proizvode ponekad ne znači gubitak biološke aktivnosti, i može dovesti do nastajanja još toksičnijih proizvoda. Zbog toga je glavni cilj toksikoloških analiza proučavanje efekta degradacionih proizvoda na životnu sredinu. Procena rizika toksičnosti tretiranih rastvora pesticida je urađena pomoću test organizama *Artemia salina*. U literaturi je ispitivana toksičnost triketonskih herbicida na test modelima *T. pyriformis* i *V. fischeri*.

Mezotrion i sulkotrion imaju toksičan efekat na vodene organizme. Ispitana je toksičnost rastvora pesticida nakon tretmana:

1. Fentonovim reagensom,
2. fotokatalizom,
3. ozonizacijom,
4. plazma tretmanom (DBD reaktor),
5. katalitičkog DBD tretmana:
   5.1 1 ppm Mn^{2+}/DBD,
   5.2 5 ppm Fe^{2+}/DBD,
   5.3 5 ppm Co^{2+}/DBD,
   5.4 10 mmol H_2O_2/DBD,
6. elektrohemijske degradacije.

U kontrolnoj grupi nije primećen mortalitet pa su testovi prihvaćeni (90% ili veći procenat preživljavanja jedinki). Kod svih ispitivnih uzoraka za period od 24h LC_{50}> 100%, TUa < 1 (*eng. Toxic Unit acute*), pa se mogu kategorisati kao „nisko toksični“ do „netoksični“. (Persoone et al., 2003)

Na osnovu rezultata testova akutne toksičnosti se može zaključiti da se svi tretmani mogu koristiti u degradaciji triketonskih herbicida jer nastali degradacioni produkti ne predstavljaju opasnost po vodene organizme.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove disertacije ispitana je degradacija nove klase pesticida, triketonskih herbicida mezotriona i sulkotriona, primenom unapređenih oksidacionih procesa kao metoda za njihovo uklanjanje iz zagađenih voda. Ispitana je degradacija pomoću sledećih procesa: Fentonov reagens, fotokataliza, ozonizacija, plazma tretman pomoću DBD reaktora (*eng. Dielectric Barrier Discharge*), elektrohemijska degradacija. Kod DBD reaktora je ispitana primena homogenih katalizatora (Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, H_2O_2) i optimizovana njihova koncentracija u cilju poboljšanja efikasnosti procesa degradacije.

Pored optimizacije samih procesa degradacije optimizovane su HPLC metode za kvantifikaciju triketonskih herbicida, tj. za praćenje efikasnosti degradacije i HPLC-MS metode za identifikaciju degradacionih proizvoda. Efikasnost mineralizacije pesticida je određena preko HPK (hemijske potrošnje kiseonika) i TOC (totalnog organskog ugljenika) vrednosti. Identifikacija degradacionih proizvoda je značajna zbog poznavanja specifičnih uslova koji mogu nastati u realnom efluentu, može pružiti informacije o mehanizmu degradacije i otkriti ključne korake u degradaciji. Zbog toga su ovakva istraživanja u svetu veoma aktuelna, imajući u vidu probleme koji nastaju narušavanjem kvaliteta životne sredine.

Kako se u AOP-ima generiše veliki broj različitih reaktivnih vrsta, od kojih su najznačajnije hidroksilni radikali, identifikovan je veliki broj degradacionih produkata koji se razlikovao u zavisnosti od primenjenog tretmana. Identifikovano je ukupno trinaest degradacionih proizvoda kod oba pesticida, sedam aromatičnih i šest alifatičnih karboksilnih dikiselina.

Degradacioni proizvodi oba pesticida za isti AOP su bili potpuno identični ili analogni (sa razlikom u supstituentu $–NO_2$ kod mezotriona, -Cl kod sulkotriona). Ovo se može očekivati zbog njihove slične strukture, ali je jako značajno što se na ovaj način može predvideti ponašanje drugih triketonskih herbicida u životnoj sredini.

Na osnovu identifikovanih proizvoda mezotriona i sulkotriona se zaključuje da se njihova degradacija odvija preko sledećih reakcija: 1) hidroksilacija, 2) raskidanje veze između cikloheksadiona i treće keto grupe, 3) dekarboksilacija, 4) dehalogenacija, odnosno

uklanjanje nitro grupe, 5) uklanjanje metilsulfonil grupe, 6) otvaranje cikloheksandionskog prstena, 7) otvaranje aromatičnog prstena. Degradacija kod svih ispitivanih AOP-a započinje raskidanjem veze između cikloheksandiona i treće keto grupe. Oksidativnim otvaranjem cikloheksandionskog prstena su dobijene različite alifatične karboksilne dikiseline. Najveće razlike u degradacionim proizvodima različitih tretmana su upravo poticale od karboksilnih kiselina. One su ujedno bile i krajnji produkti degradacija.

Do otvaranja aromatičnog prstena je došlo jedino kod Fentonove degradacije gde je identifikovan proizvod 2-sulfonil-2-buten-dikiselina i postignut najveći stepen mineralizacije. Kod Fentona su identifikovane i dve alifatične karboksilne dikiseline: glutarna kiselina i ćilibarna kiselina.

Kod fotokatalize je došlo do hidroksilacije početnog triketona, identifikovan je 2-hidroksi-2-(4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoil)cikloheksan-1,3-dion, i tri kiseline: glutarna kiselina, ćilibarna kiselina i 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina.

Kod ozonizacije razlike u degradacionim proizvodima potiču od identifikovanih karboksilnih kiselina: glutarne kiseline, 3-hidroksi-2-heksen-dikiseline i 3-hidroksipentan-dikiseline. Prilikom ozonizacije nije došlo do otvaranja aromatičnog prstena što navodi na zaključak da je favorizovanija bila direktna ozonizacija, i to zbog snižavanja pH vrednosti tokom degradacije. Proizvodi degradacije pesticida u DBD reaktoru su identični sa proizvodima dobijenim kod ozonizacije, što ukazuje na sličan mehanizam ove dve degradacije, u DBD reaktoru pored hidroksilnihradikala nastaje i ozon. Ove dve degradacije su dale najmanju efikasnost mineralizacije.

Ispitana je mogućnost primene homogenih katalizatora za poboljšanje efikasnosti degradacije u DBD reaktoru. Ispitana su četiri katalitička sistema: Mn^{2+}/DBD, Co^{2+}/DBD, Fe^{2+}/DBD, H_2O_2/DBD. Optimizovane su koncentracije katalizatora i specifične gustine energije kako bi se dobila najveća efikasnost degradacije i mineralizacije. Optimalne koncentracije katalizatora za degradaciju mezotriona su sledeće: za sistem Mn^{2+}/DBD je 1 ppm Mn^{2+}; za sistem Fe^{2+}/DBD je 5 ppm Fe^{2+}; za sistem Co^{2+}/DBD je 5 ppm Co^{2+}; za H_2O_2/DBD je 10 mmol/L H_2O_2. Poređenjem različitih katalitičkih sistema određena je efikasnost degradacije mezotriona: (SED 124 kJ/L): 5 ppm Fe^{2+}/DBD > 10 mM H_2O_2/DBD > 1 ppm Mn^{2+}/DBD > 5 ppm Co^{2+}/DBD > DBD bez katalizatora. Primenom katalizatora povećana je efikasnost degradacije za 50% u poređenju sa nekatalitičkim DBD tretmanom. Za sve katalitičke sisteme efikasnost mineralizacije je bila sledeća: 10 mM H_2O_2 (71%) > 5 ppm Fe^{2+} (61%) > 5 ppm Co^{2+} (38%) > DBD bez katalizatora (34%) >

1 ppm Mn^{2+} (28%). Katalitički sistem 10 mM H_2O_2/DBD je povećao efikasnost mineralizacije za 52% (SED 310 kJ/L) u odnosu na nekatalitički tretman. Identifikovani su glavni degradacioni proizvodi: glutarna kiselina, 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina i 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehid. Nađene su još i karboksilne kiseline: ćilibarna kiselina, 3-hidroksi-2-heksen-dikiselina, i 3-hidroksipentan-dikiselina. Primećene su razlike u proizvodima između različitih katalitičkih sistema. 2-hidroksi-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina je identifikovana samo kod katalitičkih tretmana sa Mn^{2+} i Co^{2+}. Primećeni su različiti odnosi intenziteta glavnih proizvoda, 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeve kiseline i 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehida. Kod svih sistema je veći intenzitet pika kiseline, osim sistema Fe^{2+}/DBD kod koga je veći intenzitet pika aldehida. Katalitički sistem 10 mM H_2O_2/DBD je dao značajno drugačije degradacione proizvode u odnosu na ostale katalitičke sisteme. Identifikovana su samo tri proizvoda: 2-nitro-4-metilsulfonilbenzoeva kiselina, glutarna kiselina i ćilibarna kiselina. Dominantan proizvod u ostalim tretmanima, 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehid, nije uopšte identifikovan kod ovog sistema, što je u skladu sa najvećim stepenom mineralizacije koji je postignut u ovom katalitičkom sistemu.

Kod elektrohemijske degradacije su optimizovani različiti parametri: elektrodni materijal, pH, struja. Optimalni uslovi su: Ti/Pt, pH 3 i 100 mA. Identifikovane su dve karboksilne kiseline: glutarna kiselina i 3-hidroksiheksan-dikiselina. Kod elektrohemijske degradacije je jedino primećeno da dolazi do uklanjanja metilsulfonil grupe kod pesticida, identifikovan je proizvod 2-nitrobenzoeva kiselina.

Degradacioni postupci su ponovljeni sa realnim uzorkom dunavske vode u cilju poređenja efikasnosti. Kod svih tretmana je postignuta manja efikasnost u dunavskoj vodi zbog kompeticije pesticida sa organskom materijom i neorganskim jonima prisutnim u vodi za reakciju sa reaktivnim oksidativnim vrstama. Izuzetak je bila degradacija Fentonovim reagensom kod koje je primećena veća efikasnost (11%) u dunavskoj vodi zbog prisutnih huminskih kiselina i redukcije kompleksa Fe(III)-humata do Fe(II), što pokreće katalitički ciklus Fe(II) – Fe(III).

Procena rizika toksičnosti tretiranih rastvora pesticida nakon svake degradacije je urađena pomoću test organizama *Artemia salina*. Svi rastvori se mogu karakterisati kao „nisko toksični“ do „netoksični“ pa se može zaključiti da se svi tretmani mogu koristiti u degradaciji triketonskih herbicida jer nastali degradacioni produkti ne predstavljaju opasnost po vodene organizme.

6. LITERATURA

A

Abdelmalek, F., Gharbi, S., Benstaali, B., Addou, A., Brisset, J. L. (2004) Plasma chemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, ***Water Res*. 38,** 2339-2347

Acero, J. L., Stemmler, K., von Gunten, U. (2000) Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment, ***Environ Sci Technol.* 34,** 591-597

Ajona, J., Vidal, A. (2000) The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results, ***Sol Energy* 68,** 109-120

Akhrem, A., Lakhvich, F. A., Budai, S. I., Khlebnicova, T. S., Petrusevich, I. I. (1978) A New Simple Synthesis of 2-Acylcyclohexane-1,3-diones, ***Synthesis*** 925–927

Alvarez-Lueje, A., Pessoa, H., Nunez-Vergara, L. J., Squella, J. A. (1998) Electrochemical reduction of 2,5-dimetoksy nitrobenzenes: nitro radical anion generation and biological activity, ***Bioelectroch Bioener*. 46,** 21-28

Alves, S. A., Ferreira, T. C. R., Sabatini, N. S., Trientini, A. C. A., Migliorini, F. L., Baldan, M. R., Ferreira, N. G., Lanza M. R. V. (2012) A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes, ***Chemosphere* 88,** 155–160

Anderson, R. J., Grina, J., Kuhnen, F., Lee, S. F., Luehr, G. W., Schneider, H., Seckinger, K. (1989) (Sandoz AG, now Syngenta AG), DE 3902818

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Longo, G., Tufano, V. (2000) Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 slurries: an experimental validation of literature kinetic models, ***J Chem Tech Biotech.* 75,** 131

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, ***Catal Today* 53,** 51–59

Anpilov, A. M., Barkhudarov, E. M., Bark, Y. B., Zadiraka, Y. V., Christofi, M., Kozlov, Y. N., Kossyi, I. A., Kop'ev, V. A., Silakov, V. P., Taktakishvili, M.

I., Temchin, S. M. (2001) Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide, ***J Phys D: Appl Phys.* 34,** 993–999

Arancibia, C., Bandala, E. R., Estrada, C. (2002) Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector, ***Catal Today* 76,** 149-159

Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A., Karlis P. (2003) Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation, ***J Hazard Mater. B* 98,** 191–199

B

Bachmann, T., Vermes, I., Heitz, E. (1991) Abbau umweltbelastender halogenierter Kohlen was serstoffe durch Metalle, ***Dechema Monogr.* 124,** 221–239

Bailey, P. S. (1958) The reactions of ozone with organic compounds, ***Chem Rev.* 58,** 925–1010

Bandala, E. R., Gelover, S., Leal, T., Arancibia, C., Jiménez, A., Estrada, C. (2002) Solar photocatalytic degradation of aldrin, ***Catal Today* 76,** 189-199

Bandala, E. R., Estrada, C. (2007) Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants, ***J Sol Energ.* 129,** 22-26

Barbusinski, K. (2009) Fenton reaction – controversy concerning the chemistry, ***Ecol Chem Eng.* 16,** 348-358

Batisson, I., Crouzet, O., Besse-Hoggan, P., Sancelme, M., Mangot, J. F., Mallet, C., Bohatier, J. (2009) Isolation and characterization of mesotrione - degrading Bacillus sp. from soil, ***Environ Pollut.* 157,** 1195–1201

Beltran, F. J., Rivas, F. J., Montero-de-Espinosa, R. (2003) An attempt to model the kinetics of the ozonation of simazine in water, ***Ind Eng Chem Res.* 42,** 3210–3217

Bensalah, N., Khodary, A., Abdel-Wahab, A. (2011) Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process, ***J Hazard Mater.* 189,** 479–485

Beraud, M., Claument, J., Montury, A. (1993) A new herbicide for the control of annual weeds in maize, in Proc Brighton Crop Prot Conf – Weeds, BCPC, Farnham, Surrey, UK, pp 51–56

Berry, N. M., Darey, M. C. P., Harwood, L. M. (1986) Direct 4-alkylation of 1, 3-cyclohexanediones via dianionic species, ***Synthesis* 6,** 476–80

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpaa, M. (2013) An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, ***Chem Eng J.* 219,** 499–511

Blake, D. M. (2000) Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, USA

Bonnet, J. L., Bonnemoy, F., Dusser, M. Bohatier, J. (2008) Toxicity Assessment of the Herbicides Sulcotrione and Mesotrione toward Two Reference Environmental Microorganisms: Tetrahymena pyriformis and Vibrio fischeri, ***Arch Environ Contam Toxicol.* 55**, 576–583

Brillas, E., Cabot, P. L. Casado, J. (2003) Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York

Brown, P., Stephen, M., Bentley, T. W., Jones, R. O. (1999) (Zeneca, now Syngenta AG), WO 99/28282

Brown, S. M., Rawlinson, H., Wiffen, J. W. (1996) (Zeneca, now Syngenta), WO 96/22957

Brownlee, J. M., Johnson-Winters, K., Harrison, D. H. T., Moran, G. R. (2004) Structure of the Ferrous Form of (4-Hydroxyphenyl) pyruvate Dioxygenase from Streptomyces avermitilis in Complex with the Therapeutic Herbicide, NTBC ***Biochemistry* 43**, 6370-6377

Brunet, R. A. H. (1999) Silent Discharge Water Treatment: Mass Transfer and Reaction Rates, PhD Thesis, the University of Ontario, Canada

Bubnov, A. G., Burova, E. Yu., Grinevich, V. I., Rybkin, V. V., Kim, J. K., Choi, H. S. (2006) Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge, ***Plasma Chem Plasma P.* 26,** 19-30

Byker, H. J. (1987) Halogenated aromatic compound removal and destruction process, United States Patent 4, 659,443

C

Calza, P., Massolino, C., Pelizzetti, E. (2008) Light induced transformations of selected organophosphorus pesticides on titanium dioxide: Pathways and by-products evaluation using LC-MS technique, ***J Photoch Photobio. A* 199,** 42-49

Calvayrac, C., Bontemps, N., Nouga-Bissoue A., Romdhane, S., Coste, C. M., Cooper, J. F. (2013) Photolysis of tembotrione and its main by-products under extreme artificial conditions: Comparison with another β-triketone herbicide, ***Sci Total Environ.*** 452–453 227–232

Chaabane, H., Vulliet, E., Joux, F., Lantoine, F., Conan, P., Cooper, J. Coste, F. (2007) Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments and toxicity of its photoproducts for some marine micro-organisms, ***Water Res.* 41,** 1781–1789

Chen, D., Ray, A. K. (1998) Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension, ***Water Res.* 32,** 3223

Chen, G., Zhou, M., Chen, S., Chen, W. (2009) The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN, ***J Hazard Mater.* 172,** 786–791

Chin, H. M. (Zeneca, now SyngentaAG) US 4 781 751, 1988; Knudsen, C.G. (Zeneca, now Syngenta AG) US 4 838 932, 1989; Nguyen, N.H. (Stauffer, now Syngenta AG), US 4,997,473, 1991; Bay, E. (Stauffer, now Syngenta AG), US 4,774,360, 1988.

Choi, W., Hoffmann, M.R. (1997) Novel photocatalytic mechanisms for $CHCl_3$, $CHBr_3$ and $CCl_3CO_2^-$ degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2, ***Environ Sci Technol.* 37,** 89

Comninellis, C. (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, Proceedings of the Symposium on Water Purification by Photocatalytic, Photoelectrochemical and Electrochemical Processes, 94-19 Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 75–86

Comninellis, C., De Battisti, A. (1996) Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution, ***J Chim Phys.* 93,** 673–679

Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons. S. A., Poulios, I., Mantzavinos, D. (2008) Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&DJ, ***Chem Technol Biotechnol.* 83,** 769–776

Coppola, K. (2001) (Syngenta AG), WO 01/010806

Cordeiro, G. S., Rocha, R. S., Valim, R. B., Migliorini, F. L., Baldan, M. R., Lanza, M. R. V., Ferreira, N. G. (2013) Degradation of profenofos in an electrochemical flow reactor using boron-doped diamond anodes, ***Diam Relat Mater*. 32,** 54–60

Croft, S., Gilbert, B. C., Smith, J. R. L., Stell, J. L., Sanderson, W. R. (1992) Mechanisms of peroxide stabilization. An investigation of some reactions of hydrogen peroxide in the presence of aminophosphonic acids, ***J Chem Soc Perkin Trans.* 2,** 153–160

Coudray, C., Martin, M., Fatome, M., Favier, A. (1995) High-Performance Liquid Chromatography - Electrochemical Determination of Salicylate Hydroxylation Products as an *in Vivo* Marker of Oxidative Stress, ***Anal Biochem.* 227,** 101–111

D

Das, D. A., Cordis, G. A. (1991) High-performance liquid chromatographic detection of hydroxylated benzoic acids as an indirect measure of hydroxyl radical in heart: it's possible link with the myocardial reperusion injury, ***J Chromatogr. A* 536,** 273–282

Decoret, C., Royer, J., Legube, B., Dore´, M. (1984) Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium, ***Environ Technol Lett.* 5,** 207–218

Dijkstra, M. F. J., Buwalda, H., de Jong, A. W. F., Michorius, A., Winkelman, J. G. M., Beenackers, A. A. C. M. (2001) Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification, ***Chem Eng Sci.* 56,** 547

Dojčinović, B. P., Roglić, G. M., Obradović, B. M., Kuraica, M. M., Kostić, M. M., Nešić, J., Manojlović, D. D. (2011) Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge, ***J Hazard Mater.* 192,** 763–771

Durand, S., Amato, P., Sancelme, M., Delort, A. M., Combourieu, B., Besse-Hogan, P. (2006a) First isolation and characterization of a bacterial strain that biotransforms the herbicide mesotrione, ***Lett Appl Microbiol.* 43,** 222–228

Durand, S., Légeret, B., Martin, A. S., Sancelme, M., Delort, A. M., Besse-Hoggan, P., Combourieu, B. (2006b) Biotransformation of the triketone herbicide mesotrione by a Bacillus strain.Metabolite profiling using liquid chromatography/electrosprayionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry, ***Rapid Commun Mass Spectrom.* 20,** 2603–2613

E

EC Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of October 23, 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy (L 327 of 22-12-2000)

Ellis, M. K., Whitfield, A. C., Gowans L. A., Auton, T. R., Mc Provan, W., Lock, E. A., Smith, L. L. (1995) Inhibition of 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase by 2-(2-nitro-4-trifluoromethylbenzoyl)-cyclohexane-1,3-dione and 2-(2-chloro-4-methanesulfonylbenzoyl)-cyclohexane-1,3-dione, ***Toxicol Appl Pharmacol.* 133**, 12-9

F

Falkenstein, Z., Coogan, J. J. (1997) Photoresist etching with dielectric barrier discharges in oxygen, ***J Phys D: Appl Phys.* 30,** 817

Feng, J., Zheng, Z., Sun, Y., Luan, J., Wang, Z., Wang, L., Feng J. (2008) Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge, ***J Hazar Mater.* 154,** 1081–1089

Fox, M. A., Duley, M. T. (1993) Heterogeneous photocatalysis, ***Chem Rev.* 93,** 341

Fridman, A. (2008) Plasma Chemistry Cambridge University Press, UK

Fu, X., Zeltner, W. A., Anderson, M. A. (1995) The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania - based catalysts***. Appl Catal B Environ.* 6,** 209–224

G

Getoff, N. (1996) Radiation-induced Degradation of Water Pollutants – State of the Art, ***Radiat Phys Chem.* 47,** 581–593

Ghezzar, M. R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., Addou, A. (2007) Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO_2, ***Appl Catal B: Environ.* 72,** 304-313

Gilden, R.C., Huffling, K., Sattler, B. (2010) Pesticides and health risks, ***J Obstet Gynecol Neonatal Nurs.* 39**, 103–10

Glaze, W. H. (1987) Drinking-water treatment with ozone, ***Environ Sci Technol.* 21,** 224–230

Gogate, P. R., Pandit, A. B. (2000) Engineering design methods for cavitational reactors I: sonochemical reactors, ***AIChE J.* 46,** 372

Gogate P. R., Pandit A. B. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, ***Adv Environ Res.* 8,** 553–597

Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G. (1993) The Fenton reagents, ***Free Radic Biol Med.* 15**, 435-445

Grabowski, L. R., van Veldhuizen, E. M., Pemen, A. J. M., Rutgers, W. R. (2006) Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation, ***Plasma Chem Plasma P.* 26,** 3-17

Grabowski, L. R., van Veldhuizen, E. M., Pemen, A. J. M., Rutgers, W. R. (2007) Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge, ***Plasma Sources Sci Technol.* 16,** 226-232

Gracia, R., Aragues, J. L., Ovelleiro, J. L. (1996**)** Study of the Catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and Their Ozonation Byproducts, ***Ozone-Sci. Eng.* 18,** 195–208

Graedel, T.E, Mandich, M. L., Weschler, C. J. (1986) Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry: 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops, ***J Geophys Res D Atmos.* 91,** 5205–5221

Graf, E., Mahoney, J.R., Bryant, R.G., Eaton, J.W. (1984) Iron-catalyzed hydroxyl radical formation: stringent requirement for free iron coordination site, ***J Biol Chem.* 259,** 3620–3624

Grinevich, V. I., Kvitkova, E. Y., Plastinina, N. A., Rybkin, V. V. (2011) Application of dielectric barrier discharge for waste water purification, ***Plasma Chem Plasma P.* 31,** 573–583

Gunten, von U. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, ***Water Res.* 37,** 1443–1467

H

Haggin, J. (1984) Trickle-bed electrolytic cell for peroxide developed. ***Chem Eng News.*** **12,** 16

Hanna, P.M., Mason, R. P. (1992) Direct evidence for inhibition of free radical formation from Cu(I) and hydrogen peroxide by glutathione and other potential ligands using the EPR spin-trapping technique, ***Arch Biochem Biophys.*** **295,** 205–213

Hao, X. L., Zhang, X. W., Lei, L. C. (2009) Degradation characteristics of toxic contaminant with modified activated carbons in aqueous pulsed discharge plasma process, ***Carbon*** **47,** 153–161

Hayashi, D., Hoeben, W. F. L. M., Dooms, G., van Veldhuizen, E. M., Rutgers, W. R., Kroesen, G. M. W. (2000) Influence of gaseous atmosphere on corona-induced degradation of aqueous phenol, ***J Phys D: Appl Phys.*** **33,** 2769-2774

Herrmann, J. M. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants, ***Catal Today*** **53,** 115

Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., Heiser, G. (1994) New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO_2 immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol, ***Environ Sci Technol.*** **28,** 670

Hoigné, J. (1998) Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, in: Hutzinger, O. (ed.) The Hand book of Environmental Chemistry, Springer - Verlag, Berlin

Hoigné, J.,Bader, H. (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds, ***Water Res.*** **17,** 185–94

Huang, C. P., Dong, C., Tang, W. Z., (1993) Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, ***Waste Manage.*** **13,** 361–377

I

Inoue, T., Takata, M., Suzuki, T., Kenji, I. (1993) (Nippon Soda), WO 93/20035

Ikehata, K., El-Din, M. G. (2005a) Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone based advanced oxidation processes: A review (Part I), ***Ozone Sci Eng.*** **27,** 83-114

Ikehata, K., El-Din, M. G. (2005b) Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone based advanced oxidation processes: A review (Part II), ***Ozone Sci Eng.*** **27,** 173-202

Ikehata, K., El-Din, M.G. (2006) Aqueous pesticide degradation by hydrogenperoxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, ***J Environ Eng Sci.*** **5,** 81–135

Isobe, T., Ishikawa, T. (1999) 2-chloro-1,3-dimethylimidazolinium chloride. 3. Utility for chlorination, oxidation, reduction, and rearrangement reactions, ***J Org Chem.*** **64**, 6984–6988

J

Jackson, D. A., Edmunds, A. J. F., Bowden, M. C., Brockbank, B. (2005) (Syngenta AG), WO 05/105745

Jen, J. F., Leu, M. F., Yang, Y. C. (1998) Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography, ***J Chromatogr. A*** **796,** 283–288

Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014) Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation, ***Chem Eng J.*** **236,** 348–368

Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P., Finney, W. C. (1995) Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, ***J Hazard Mater.*** **41,** 3–30

Joshi, R. P., Thagard, S. M. (2013) Streamer-like electrical discharges in water: Part II. Environmental applications, ***Plasma Chem. Plasma P.*** **33,** 17–49

Jović, M., Manojlović, D., Stanković, D., Dojčinović, B., Obradović, B., Gašić, U., Roglić, G. (2013) Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes, ***J Hazard Mater.*** **260,** 1092 - 1099

K

Kamp, P. C., Martijn, B. J., Kruithof, J. C. (2007) Removal of organic micropollutants with UV/H_2O_2, IWA Leading Edge Technology Conf, Singapore

Kang, Y. W., Hwang, K. Y. (2000) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, ***Water Res.*** **34,** 2786–2790

Kariyajjanavara, P., Jogttappaa, N., Nayakab,Y. A. (2011) Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method, ***J Hazard Mater.* 190,** 952–961

Khare, U. K., Bose, P., Vankar, P. S. (2007) Impact of ozonation on subsequent treatment of azo dye solutions, ***J Chem Technol Biotechnol.* 82,** 1012–1022

Khosla, N. K, Venkatachalam, S., Somasundaran, P. (1991) Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, ***J Appl Electrochem.* 21,** 986–990

Kim, J. S., Kim, T. J., Kwon O. K., Cho, K. Y. (2002) Mechanism of action of sulcotrione, a 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitor, in developed plant dissues, ***Photosynthetica* 40**, 541-545

Kim, K. S., Yang, C. S., Mok, Y. S. (2013) Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma, ***Chem Eng J.* 219,** 19–27

Kinoshita, K. (1992) Electrochemical Oxygen Technology, John Wiley and Sons, New York

Kirk-Othmer (1996) Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., John Wiley & Sons, New York

Kisch, H. (1994) Preparative photoreactions catalyzed by semiconductor powders, ***J Prakt Chem.* 336,** 635–648

Krause, H., Schweiger, B., Prinz, E., Kim, J., Steinfeld, U. (2011) Degradation of persistent pharmaceuticals in aqueous solutions by a positive dielectric barrier discharge treatment, ***J Electrostat.* 69,** 333–338

Koch, E. (1993) in: L. Hauchler (Ed.), Global Trends 93/94, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt, 305

Kotkar, R. M., Srivastava, A. K. (2008) Polarographic Behavior of Nicotinamide in Surfactant Media and Its Determination in Cetyltrimethylammonium Bromide Surfactant System, ***Anal Sci.* 24,** 1093-1098

Kempter G., Jumar, A. (1983) Chemie organischer Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel, 2nd ed., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

Khan, M. H., Jung, J. Y. (2008) Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase, ***Chemosphere* 72**, 690–696

Kolpin, D. W., Barbash, J. E., Gilliom R. J. (1998) Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program, ***Environ Sci Technol.* 32,** 558–566

Kominami, H., Kumamoto, H., Kera, Y., Ohtani, B. (2001) Immobilization of Highly Active Titanium (IV) Oxide Particles. A Novel Strategy of Preparation of Transparent Photocatalytic Coatings, ***Appl Catal B Environ*. 30,** 329–335

Krämer, W., Schirmer, U. (2007) Modern Crop Protection, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Kuczkowski, R. L. (1984) Ozone and carbonyl oxides. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, John Wiley and Sons, New York

Kudis, S., Misslitz, U., Baumann, E., Deyn, W. Von, Langemann, K. (2002) (BASF AG), WO 02/016305

Kulikov, S. M, Plekhanov, V. P, Tsyganok, A. I, Schlimm, C., Heitz, E. (1996) Electrochemical reductive dechlorination of chloroorganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes, ***Electrochim Acta* 41,** 527–531

Kulkarni, A. A. (1998) Solar assisted photocatalytic oxidation of distillery waste, ***Ind Chem Eng.* 40,** 169

Kümmerer, K. (2008) Pharmaceuticals in the Environment, Springer

Kurniawan, T. A., Lo, W. H. (2009) Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H_2O_2 oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment, ***Water Res.* 43,** 4079–4091

Kuraica, M. M., Obradovic, B. M., Manojlovic, D., Ostojic, D. R., Puric, J. (2004) Ozonized water generator based on coaxial dielectric-barrier-discharge in air, ***Vacuum* 73,** 705-708

Kušić, H., Koprivanac, N., Locke, B. R. (2005a) Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts, ***J Hazard Mater.* 125,** 190–200

Kušić, H., Koprivanac, N., Peternel, I., Locke, B. R. (2005b) Hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolites for colored wastewater degradation, ***J Adv Oxid Technol.* 8,** 172–181

L

Lake, B. H., Purnell, T. J. (1995) (Zeneca, now Syngenta AG). WO 95/28839

Lamparczyk, H., Zarzycki, P., Ochocka, R. J., Sybilska, D. (1990) Structure-retention studies on the inclusion complex formation of some polycyclic aromatic hydrocarbonswith h-cyclodextrin, ***Chromatographia* 30,** 91–94

Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R. (1991) eds. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering, Lewis Publishing, Chelsea, MI

Laperlot, M., Pulgarin, C., Fernandez, P., Maldonado, M. I., Perez, L., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. (2006) Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, ***Water Res.* 40,** 1086-1094

Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A., Pulgarin, C. (2007) Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides, ***J Photoch Photobio A* 186,** 34-40

Larson, R. A. (1990) Sensitized photodecomposition of organic compounds found in Illinois wastewaters, Report (HWRIC-RR-045; order no. PB91-132456). Champaign, IL, USA: Institute of Environmental Studies, University of Illinois, Urbana

Larson, R. A., Schlauch, M. B., Marley, K. A. (1991) Ferric ion promoted photodecomposition of triazines, ***J Agric Food Chem.* 39,** 2057–2062

Lee, D. L., Knudsen, C. G., Michaelay, W. J., Chin, H., Nguyen, N. H., Carter, C. G., Cromartie, T. H., Lake, B. H., Shribbs, J. M., Fraser, T. (1988) Callisto: a very successful maize herbicide inspired by allelochemistry, ***Pestic Sci.* 54**, 377–384

Lee, D. L., Knudsen, C. G., Michaely, W. J., Tarr, J. B., Chin, H. L., Nguyen, N. H., Carter, C. G., Cromartie, T. H., Lake, B. H., Shribbs, J. M., Howard, S., Hanser, S., Dagarin, D. (2001) ACSSymposium Series, 774 (Agrochemical Discovery), 8–19

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993) Photochemical process for water treatment, ***Chem Rev.* 93,** 671-698

Le Paulouè, J., Langlais, B. (1999) State of the art of ozonation in France, ***Ozone Sci Eng.* 21,** 153–162

Li, J., Zhou, Z., Wang, H., Li, G., Wu, Y. (2007) Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO_2 nanoparticles, ***Desalination* 212,** 123–128

Liu, Y., Mei, S., Iya-Sou, D., Cavadias, S., Ognier S. (2012) Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: Comparison of ex situ and in situ discharge on water, ***Chem Eng Process.* 56,** 10– 18

Lipczynska-Kochany, E. (1992) Degradation of nitrobenzene and nitrophenols in homogeneous aqueous solution. Direct photolysis versus photolysis in the presence of hydrogen peroxide and the Fenton reagent, ***Water Pollut Res J Can.* 27,** 97–122

Litter, M. I. (1999) Heterogeneous photocatalyses transition metal ions in photocatalytic systems, ***Appl Catal B Environ.* 23,** 89–114

Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., Chang, J. S. (2005) Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment, ***Ind Eng Chem Res.* 45,** 882–905

Lou, J., Lu, N., Li, J., Wanga, T., Wu, Y. (2012) Remediation of chloramphenicol-contaminated soil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge, ***Chem Eng J.* 180,** 99– 105

Lu, N., Li, J., Wang, X., Wang, T., Wu, Y. (2012) Application of double-dielectric barrier discharge plasma for removal of pentachlorophenol from wastewater coupling with activated carbon adsorption and simultaneous regeneration, ***Plasma Chem Plasma P.* 32,** 109–121

Lukes, P., Appleton, A. T., Locke, B. R. (2004) Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas liquid electrical discharge reactors, ***IEEE Trans Ind Appl.* 40,** 60-67

Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Janda, V., Sunka, P. (2005) Generation of ozone by pulsed corona discharge overwater surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor, ***J Phys D Appl Phys.* 38,** 409-416

Lukes, P., Locke, B. R., Brisset, J. L. (2012) Aqueous-phase chemistry of electrical discharge plasma in water and in gas–liquid environments, in: V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes (Eds.), Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Germany

Luo, X., Lehotay, D. C. (1997) Determination of hydroxyl radicals using salicylate as a trapping agent by gas chromatography-mass spectrometry, ***Clin Biochem.*** **30,** 41–46

M

Magureanu, M., Piroi, D., Gherendi, F., Mandache, N. B., Parvulescu, V. (2008a) Decomposition of methylene blue in water by corona discharges, ***Plasma Chem Plasma P.*** **28,** 677-688

Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., Parvulescu, V. (2008b) Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: optimization of the operating parameters, ***J Appl Phys.*** 104 (art. no. 103306)

Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., David, V., Medvedovici, A., Parvulescu, V. I. (2010) Degradation of pharmaceutical compound pentoxifyllinein water by non-thermal plasma treatment, ***Water Res.*** **44,** 3445-3453

Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C. Parvulescu, V. I. (2011) Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment, ***Water Res.*** **45,** 3407–3416

Malik, M. A., Ghaffar, A., Malik, S. A. (2001) Water purification by electrical discharges, ***Plasma Sour Sci T.*** **10,** 82–91

Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P., Motheo, A. J. (2006) Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes***, J Hazard Mater B*** **137,** 565–572

Marotta, E., Ceriani, E., Schiorlin, M., Ceretta, C., Paradisi, C. (2012) Comparison of the rates of phenol advanced oxidation in deionized and tap water within a dielectric barrier discharge reactor, ***Water Res.*** **46,** 6239–6246

Martínez-Huitle, C. A., De Battisti, A., Ferro, S., Reyna, S., Cerro, M., Quiroz, M. A. (2008) Removal of the methamidophos pesticide from aqueous solution by electrooxidation using Pb/PbO2, Ti/SnO2 and Si/BDD electrodes, ***Environ Sci Technol.*** **42,** 6929-6935

Martinez-Huitle, C. A., Ferro, S. (2006) Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes***, Chem Soc Rev.*** **35,** 1324-1340

Martínez-Huitle, C. A., Quiroz, M. A., Comninellis, C., Ferro, S., De Battisti, A. (2004) Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO_2, Pb/PbO_2 and Si/BDD electrodes, ***Electrochim Acta*** **50,** 949-956

Masten, S. J., Davies, S. H. R. (1994) The use of ozone to degrade organic contaminants in wastewaters, ***Environ Sci Technol.*** **28,** 181-185

Matsumoto, H., Mizutani, M., Yamaguchi,T., Kadotani, J. (2002) Herbicide pyrazolate causes cessation of carotenoids synthesis in early water grass by inhibiting 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase, ***Weed Biol Manage.*** **2**, 39–45

Mazur, D. J., Weinberg, N. L. (1987) Methods for electrochemical reduction of halogenated organic compounds, United States Patent 4,702, 804

Michaely, J. W., Kraatz, G. W. (1983) EP 90262, Stauffer, now Syngenta AG

Michaely, W. J., Kraatz, G. W. (1988) (Stauffer, now Syngenta). US 4780127

Milne, G. W. A. (1998) Handbook of pesticides, CRC Press LLC, Florida

Mitchell, G., Bartlett, D. W., Fraser, T. E. M., Hawkes, T. R., Holt, D. C., Townson, J. K. Wichert, R. A. (2001) Mesotrione: a new selective herbicide for use in maize, ***Pest Manag Sci.*** **57**, 120-128

Miwa, D. W., Malpass, G. R. P., Machado, S. A. S., Motheo, A. J. (2006) Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes, ***Water Res.*** **40,** 3281 – 3289

Mohseni, R. M., Hurtubise, R. J. (1990) Retention characteristics of several compound classes in reversed-phase liquid chromatography with h-cyclodextrin as a mobile phase modifier, ***J Chromatogr.*** **499,** 395–410

Mok, Y. S., Jo, J. O.,Whitehead, J. C. (2008) Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water, ***Chem Eng J.*** **142,** 56–64

Moran, G. R. (2005) 4-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase, ***Arch Biochem Biophys.*** **433,** 117

Mukherjee, P. S., Ray, A. K. (1999) Major challenges in the design of a large scale photocatalytic reactor for water treatment, ***Chem Eng Technol.*** **22,** 253

Murati, M., Oturan, N., Aaron, J. J., Dirany, A., Tassin, B., Zdravkovski, Z., Oturan, M. A. (2012) Degradation and mineralization of sulcotrione and mesotrione in

aqueous medium by electro-Fenton process: a kinetic study, ***Environ Sci Pollut Res.*** **19,** 1563–1573

N

Nagata, Y., Nagakawa, M., Okuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B., Maeda, Y. (2000) Sono-chemical degradation of chlorophenols in water, ***Ultrason Sonochem.*** **7,** 115–120

Nakamuro, K., Ueno, H., Nakao, M., Sayato, Y. (1990) Formation of hydrogen peroxide by aqueous ozonation of humic acid and aromatic hydrocarbons, ***Chemosphere*** **20,** 525–531

Nehra, V., Kumar, A., Dwivedi, H. K. (2008) Atmospheric non-thermal plasma sources, ***Int J Eng.*** **2,** 53–68

Neidig, M. L., Brown, C. D., Light, K. M., Fujimori, D. G., Nolan, E. M., Price, J. C., Barr, E. W., Bollinger, J. M., Krebs, C., Walsh, C. T., Solomon, E. I. (2007) CD and MCD of CytC3 and taurine dioxygenase: Role of the facial triad in alpha-KG-dependent oxygenases, ***Am Chem Soc.*** **129**, 14224-14231

Neta, P. (1972) Reactions of hydrogen atoms in aqueous solutions, ***Chem Rev.*** **72,** 533–543

Neyens, E., Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, ***J Hazard Mater.*** **98**, 33–50

Njoyim, E., Ghogomu, P., Laminsi, S., Nzali, S., Doubla, A., Brisset, J. L. (2009) Coupling gliding discharge treatment and catalysis by oyster shell powder for pollution abatement of surface waters, ***Ind Eng Chem Res.*** **48,** 9773–9780

Njoyim-Tamungang, E., Laminsi, S., Ghogomu, P., Njopwouo, D., Brisset, J. L. (2011) Pollution control of surface waters by coupling gliding discharge treatment with incorporated oyster shell powder, ***Chem Eng J.*** **173,** 303–308

O

Oppenländer, T., (2003) Photochemical Purification of Water and Air, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Ormad, M. P., Miguel, N., Lanao, M., Mosteo, R., Ovelleiro, J. L. (2010) Effect of application of ozone combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide in the removal of pesticides from water, ***Ozone Sci Eng.*** **32,** 25-32

P

Pallett, K. E., Cramp, S. M., Little, J. P., Veerasekaran, P. Crudace, A. J., Slater, A. E. (2001) Isoxaflutole: the background to its discovery and the basis of its herbicidal properties, ***Pest Manage Sci.* 57**, 133–142

Panizza, M., Cerisola, G. (2005) Application of diamond electrodes to electrochemical processes, ***Electrochim Acta* 51,** 191-199

Pecchi, G., Reyes, P., Sanhueza, P., Villasenor, J. (2001) Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on TiO_2 Sol-Gel Catalysts, ***Chemosphere* 43,** 141–146

Peffer, R. C. (1990) Proposal for harmonised classification and labelling, CLH Report, report no. T-13011, T-13223

Persoone, G., Marsalek, B., Blinova, I., Torkokne, A., Zarina, D., Manusadzianas, L., Nalecz-Jawecki, G., Tofan, L., Stepanova, N., Tothova, L., Kolar, B. (2003) A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters, ***Environ Toxicol.* 18,** 395–402

Peternel, I., Kušić, H., Koprivanac, N., Locke, B. R. (2006) The roles of ozone and zeolite on reactive dye degradation in electrical discharge reactors, ***Environ Technol.* 27,** 545–557

Peyton, G. R., Glaze, W. H. (1988) Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, ***Environ Sci Technol.* 22,** 761–767

Pichat, P., Vanner, S., Dussaud, J., Rubio, J. P. (2007) Field solar photocatalytic purification of pesticides-containing rinse waters from tractors cisterns used for grapevine treatment, ***Sol Energy* 77,** 533-542

Piera, E., Calpe, J. C., Brillas, E., Domenech, X., Peral, J. (2000) 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO_2/UVA/O_3 and Fe(II)/UVA/O_3 systems, ***Appl Catal B Environ.* 27,** 169–177

Pignatello, J. J., Liu, D., Huston, P. (1999) Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, ***Environ Sci Technol.* 33,** 1832–1839

Pines, D. S., Reckhow, D. A. (2002) Solid Phase Catalytic Ozonation Process for Destruction of a Model Pollutant, ***Envir Sci Tech.* 36,** 4046–4051

Piscopo, A., Robert, D., Weber, J. V. (2001) Comparison between the Reactivity of Commercial and Synthetic TiO_2 Photocatalysts, ***J Photochem Photobiol A Chem.*** **139,** 253–256

Pletcher, D., Walsh, F. C. (1993) Industrial Electrochemistry. 2nd ed. London: Blackie Academic and Professional

Pryor, W. A. (1986) Oxy-Radicals and Related Species: Their Formation, Lifetimes, and Reactions, ***Ann Rev Physiol.*** **48,** 657–667

Q

Qu, G. Z., Lu, N., Li, J., Wu, Y., Li, G. F., Li, D. (2009) Simulataneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by dielectric barrier discharge plasma, ***J Hazard Mater.*** **172,** 472–478

Quiroz, M. A., Ferro, S., Martínez-Huitle, C. A., Meas Vong, Y. (2006) Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment, ***Journal Brazil ChemSoc.*** **17,** 227-236

Quiroz, M. A., Reyna, S., Martínez-Huitle, C. A., Ferro, S., De Battisti, A. (2005) Electrocatalytic oxidation of *p*-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO_2 anodes, ***Appl Catal B Environ.*** **59,** 259-266

R

Rajeshwar, K., Ibanez, J. (1997) Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. San Diego: Academic Press, Inc.

Reddy, P. M. K., Raju, B. R., Karuppiah, J., Reddy, E. L., Subrahmanyam, Ch. (2013) Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor, ***Chem Eng J.*** **217,** 41–47

Reddy, P. M. K., Subrahmanyam, C. (2012) Green approach for wastewater treatment degradation and mineralization of aqueous organic pollutants by discharge plasma, ***Ind Eng Chem Res.*** **51,** 11097–11103

Reemtsma T., Jekel M. (2006) Organic Pollutants in the Water Cycle, Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds,Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany

Remy, H. (1973) Lehrbuch der AnorganischenChemie, 12/13th ed., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Band II

Riegel, G., Bolton, J. R. (1995) Photocatalytic Efficiency Variability in TiO2 Particles, ***J Phys Chem.* 99,** 4215–4224

Rivera, M., Pazos, M. Sanromán, M. Á. (2011) Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5, ***Desalination* 274,** 39-43

Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., von Gunten, U. (2006) Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processesO_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2, ***Water Res.* 40,** 3695 – 3704

Rubinov, D. B., Rubinova, I. L., Akhrem, A. A., Aphanasy A. (1999) Chemistry of 2-Acylcycloalkane-1,3-diones, ***Chem Rev.* 99**, 1047–1065

S

Sahel, K., Perol, N., Chermette, H., Bordes, C., Derriche, Z., Guillard, C. (2007) Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion RedMX-5B-Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, ***Appl Catal B: Environ.* 77,** 100–109

Sakthivel, S., Neppolian, B., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. (2000) TiO_2 catalyzed photodegradation of leather dye, acid green 16, ***J Sci Ind Res.* 59,** 556

Samet, Y., Agengui, L., Abdelhédi R. (2010) Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes, ***Chem Eng J.* 161,** 167–172

Sano, N., Yamamoto, T., Takemori, I., Kim, S. I., Eiadua, A., Yamamoto, D., Nakaiwa, M. (2006) Degradation of phenol by simultaneous use of gas-phase corona discharge and catalyst-supported mesoporous carbon gels, ***Ind Eng Chem Res.* 45,** 2897–2900

Sano, N., Yamane, Y., Hori, Y., Akatsuka, T., Tamon, H. (2011) Application of multiwalled carbon nanotubes in a wetted-wall corona-discharge reactor to enhance phenol decomposition in water, ***Ind Eng Chem Res.* 50,** 9901–9909

Sauleda, R., Brillas, E. (2001) Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, ***Appl Catal B-Environ.* 29,** 135–145

Sanchez-Polo, M., von Gunten, U., Rivera-Utrilla, J. (2005) Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters, ***Water Res.* 39,** 3189–3198

Schiorlin, M., Marotta, E., Rea, M., Paradisi, C. (2009) Comparison of Toluene Removal in Air at Atmospheric Conditions by Different Corona Discharges, ***Environ Sci Technol.* 43,** 9386–9392.

Schlottmann U., Kreibich, M. (2001) Aus für das dreckige Dutzend, ***Nachr Chem.* 49**, 608–614

Scott, J. P., Ollis, D. F. (1995) Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment review and recommendations, ***Environ Prog.* 14,** 88-103

Seignez, C., Pulgarin, C., Peringer, P., Comninellis, C., Plattner, E. (1992) Degradation des pollutants organiques industriels. Traitements electrochimique, biologique, et leur couplage, ***Swiss Chem.* 14,** 25–30

Sekino, K., Wang, J., Nakano, T., Nakahara, S., Asami, T., Koyanagi, H., Yamada, Y., Yoshida, S. (2001) Abstracts of Annual Meeting of Pesticide Science Society of Japan, p. 97

Selvaggi, A., David, A., Zappelli, P. (2002) Thermophotocatalytic degradation of gaseous organic pollutants, ***J Adv Oxid Technol.* 5,** 107–112

Smith P.G., Scott J.S. (2002) Dictionary of Water and Waste Management, IWA Publishing, London, UK

Sonntag, C. von (1996) Degradation of Aromatics by Advanced Oxidation Processes in Water Remediation: Some Basic Considerations, ***J Water SRT-Aqua* 45,** 84–91

Sonntag, C. von, Schuchmann, H. P. (1991) The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods, ***Angew Chem Int Ed Engl.* 30,** 1229–1253

Somich, C. J., Muldoon, M. T., Kearney, P. C. (1990) On site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil, ***Environ Sci Technol.* 24,** 745-749

Soria, J., Lopez-Munoz, M. L., Augugliaro, V., Conesa, J. C. (1993) Electron spin resonance study of radicals formed during photooxidation of phenol on titania, ***Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 78,** 73–83

Staehelin, J., Hoigne, J. (1982) Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, ***Environ Sci Technol.* 16,** 676–681

Steele, D. F. (1991) Electrochemistry and waste disposal, ***Chem Ber.* 27,** 915–918

Stefan, M. I., Bolton, J. R. (1998) Mechanism of the Degradation of 1,4-Dioxane in Dilute Aqueous Solution Using the UV/Hydrogen Peroxide Process, ***Environ Sci Technol.* 32,** 1588–1595

Subramanian, V., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. (2000) Photocatalytic degradation of PHBA: relationship between substrate adsorption and photocatalytic degradation, ***Clean Prod Process.* 2,** 149

Sun, W. L., Xia, J., Li, S., Sun, F. (2012) Effect of natural organic matter (NOM) on Cu (II)adsorption by multi-walled carbon nanotubes: relationship with NOM properties, ***Chem Eng J.*** 200–202, 627–636

Sun, Y., Pignatello, J. J. (1993a) Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water, ***J Agric Food Chem.* 41,** 308–312

Sun, Y., Pignatello, J. J. (1993b) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV, ***Environ Sci Technol.* 27,** 304–310

T

Tai, C., Peng, J. F., Liu, J. F., Jiang, G. B., Zou, H. (2004) Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography, ***Anal Chim Acta* 527,** 73–80

Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T. (2000) Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, ***Water Res.* 34,** 327

Tanaka, S., Saha, U. K. (1994) Effects of pH on photocatalysis of 2,4,6,-trichlorophenol in aqueous TiO_2 suspensions, ***Water Sci Technol.* 30,** 47

Tang, S., Lu, N., Li, J., Wu, Y. (2012) Removal of bisphenol A in water using an integrated granular activated carbon preconcentration and dielectric barrier discharge degradation treatment, ***Thin Solid Films* 521,** 257–260

Tang, Q., Jiang, W., Zhang, Y., Wei, W., Lim, T. M. (2009) Degradation of azo dye Acid Red 88 by gas phase dielectric barrier discharges, ***Plasma Chem Plasma P.* 29,** 291-305

Tarr, J. B. (2000) Book of Abstracts, 219thACS National Meeting, San Francisco, March 26–30

Tang, W. Z. (2004) Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes, CRC Press LLC, Florida

Tarr, M.A. (2003) Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York, USA

Terashima, Y., Ozaki, H., Giri, R. R., Tano, T., Nakatsuji, S., Takanami R., Taniquchi, S. (2006) Photocatalytic oxidation of low concnetration 2,4-dichlorophenoxiacetic acid solutions with new TiO_2 fibber catalyst in a continuous flow reactor, ***Water Sci Technol.* 54,** 55-63

Ter Halle A., Drncova, D., Richard, C. (2006) Phototransformation of the herbicide sulcotrione on maize cuticular wax, ***Environ Sci Technol.* 40,** 2989–2995

Ter Halle, A., Richard, C. (2006) Simulated solar irradiation of mesotrione in natural waters, ***Environ Sci Technol.* 40,** 3842–3847

Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., Martuzevicius, D. (2013) Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment, ***Chem Eng J.* 229,** 9–19

Tong, S. P., Shi, R., Zhang, H., Ma, C. (2011) Kinetics of Fe_3O_4–CoO/Al_2O_3 catalytic ozonation of the herbicide 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid, ***J Hazard Mater.* 185**, 162–167

Trillas, M., Peral, J., Donenech, X. (1996) Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyaceticacid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO_2 in a flow system, ***J Chem Tech Biotech.*71,** 237

U

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1989) Weinheim: VCH

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). Chapter 8: Precautionary Labeling. In: Label Review Manual. USEPA Office of Pesticide Programs.Updated June, 2001. [Online, February 2002: http:/ /www.epa.gov/oppfead1/labeling/lrm/chap-08.htm]

V

van de Kraats, J. A. (2001) (ed.) Eur. Water Managem. News

Vanhaecke, P., Persoone, G., Claus, C., Sorgeloos, P. (1981) Proposal for a short-term toxicity test with Artemia nauplii, ***Ecotoxicol Environ Saf.* 5,** 382–387

Vanloon, G. W., Duffy S. J. (2000) Environmental Chemistry a global perspective, University Press, Inc., New York

Vella, P. A., Munder, J. A. (1993) Toxic pollutant destruction. In: Tedder DW, Pohland FG, eds. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symposium Series No. 518. Oxford University Press, New York

Venny, S., Gan, H. K. Ng. (2012) Current status and prospects of Fenton oxidation forthe decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils, ***Chem Eng J.* 213,** 295–317

Vione, D., Merlo, F., Maurino, V., Minero, C. (2004) Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol, ***Environ Chem Lett.* 2,** 129–133

Vohra, M. S., Davies, A. P. (2000) TiO_2 assisted photocatalysis of lead-EDTA, ***Water Res.* 34,** 952

W

Wang, T. C., Lu, N., An, J. T., Zhao, Y., Li, J., Wu, Y. (2012) Multi-tube parallel surface discharge plasma reactor for wastewater treatment, ***Sep Purif Technol.* 100,** 9–14

Wang, X., Brusseau, M. L. (1995) Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin, ***Environ Sci Technol.* 29,** 2632–2635

Willberg, D. M., Lang, P. S., Hochemer, R. H., Kratel, A., Hoffmann, M. R. (1996) Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroaniline, and 2,4,6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor, ***Environ Sci Technol.* 30,** 2526–2534

Wilderer, P. (2011) Treatise on Water Science, IWA Publishing, London, UK, 1-125.

Willms, L., Almsick, A. Van, Bieringer, H., Auler, T., Thurwachter, F. Felix. (2001) (Aventis, now Bayer CropScience). WO 01/007422

Wiszniowski, J., Ter Halle, A., Richard, C., Hitmi, A., Ledoigt G. (2009) Photodegradation product of sulcotrione and the physiological response of

maize (*Zea mays*) and white mustard (*Sinapis alba*), ***Chemosphere* 74,** 1224–1230

Wheeler, W. B. (2002) Pesticides in Agriculture and the Environment, Marcel Dekker, Inc. New York

WHO (2000) Global Water Supply and Sanitation Assessment Report, WHO/UNICEF Joint Monitoting Programme for Water Supply and Sanitation, World Health Organization and United Nations Children Fund

Wojtkowski, P. W. (2003) (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), US 03/232984

Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., Wang, L. (2001) Photosonochemical degradation of phenol in water, ***Water Res.* 35,** 3927–3933

Wu, C. H., Kuo, C. Y., Chang, C.L. (2008**)** Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor, ***J Hazard Mater.* 154**, 748–755

http://www.chemcalc.org/

www.dvgw.de/english-pages/

http://echa.europa.eu/documents/10162/4028e39a-b0ce-47e7-8007-f670e803b0f9

www.epa.gov/pesticides/about/index.htm

www.fao.org/docrep/018/a0220e/a0220e00.pdf

X

Xiao, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J. (2008) Enhanced degradation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid, ***J Mol Catal A-Chem.* 286,** 149–155

Y

Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori, K. (2001) Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO_2 pellets, ***Water Res.* 35,** 1022

Yawalkar, A. A., Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. (2001) Solar assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol, ***J Chem Tech Biotech.* 76,** 363

Yin, X., Bian, W., Shi, J. (2009) 4-Chlorophenol degradation by pulsed high voltage discharge coupling internal electrolysis, ***J Hazard Mater.* 166,** 1474–1479

Yoshimura, Y., Matsuaki, Y., Watanabe, T., Uchiyama, K., Ohsawa, K., Imaeda, K. (1992) Effects of buffer solutions and chelators on the generation of hydroxyl radical and the lipid peroxidation in the Fenton reaction system, ***J Clin Biochem Nutr.*** **13,** 147–154

Z

Zakon o zaštiti bilja (2005), *Službeni glasnik RS,* br. 101/2005 www.mpt.gov.rs/postavljen/62/Zakon%20o%20zastiti%20bilja.pdf

Zeltner, W. A., Hill, C. G., Anderson, M. A. (1993) Supported titania for photodegradation, ***Chemtech.*** **23,** 21

Zepp, G. R., Helz, D. G., Corsby, D. G. (1994) Aquatic surface photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton

Zepp, R. G., Faust, B. C., Hoigne, J. (1992) Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo–Fenton reaction, ***Environ Sci Technol.*** **26,** 313–319

Zhang, J., Zheng, Z., Zhang, Y., Feng, J., Li, J. (2008) Low-temperature plasma-induced degradation of aqueous 2,4-dinitrophenol, ***J Hazard Mater.*** **154**, 506–512

Zhang, W., Pugh, G. (2001) Free radical reactions for heterocycle synthesis. Part 4: A double ipso substitution reaction for azacoumarins, ***Tetrahederon Lett.*** **42**, 5617–5620

7. PRILOZI

PRILOG I

Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK) (ISO metoda 6060)

Hemikalije

Std. rastvor $K_2Cr_2O_7$, 0.24 M
Std. rastvor $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$, 0,24 M
$HgSO_4$, p.a. čistoće
Ag_2SO_4, p.a. čistoće
Indikator feroin
cc H_2SO_4

Princip metode

Većina organskih jedinjenja se oksiduje u jako kiselom rastvoru $K_2Cr_2O_7$, na temperaturi ključanja. Dihromat se dodaje u višku, poznate zapremine, a neutrošen deo se odredi titracijom sa standardnim rastvorom gvožđe(II)-amonijum-sulfata $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$. Titracija se izvodi uz indikator feroin, koji daje intenzivno crvenu boju sa Fe^{2+} jonima. Stoga, zelena boja rastvora, koja potiče od Cr^{3+} jona u završnoj tački titracije prelazi u intenzivno crvenu. Iz utrošene količine dihromata izračunava se ekvivalent utrošenog kiseonika.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Može se zaključiti da je svaki $Cr_2O_7^{2-}$ jon po oksidacionoj sposobnosti ekvivalentan sa tri atoma kiseonika, pošto svaki atom kiseonika prima dva elektrona kada dejstvuje kao oksidaciono sredstvo.Najbolji rezultati se postižu u prisustvu Ag_2SO_4 kao katalizatora.

Smetnje pri određivanju HPK do kojih dolazi usled oksidacije hlorida, mogu se izbeći dodatkom $HgSO_4$ pri čemu se Cl^- joni vezuju u rastvorljiv, slabo rastvoran kompleks.

Da bi se otklonile eventualne smetnje usled veće količine NO_2^- jona, dodaje se sulfaminska kiselina, koja prevodi NO_2^- u nereaktivni N_2. Ona ne učestvuje u HPK.Niz neorganskih supstanci (npr. H_2S, Fe^{2+}, SO_3^{2-} itd.) su takođe smetnja, jer troše dihromat, pa je potrošnja dihromata merilo organskih i neorganskih supstanci. Potrebno je izvesti odgovarajuće postupke za njihovo uklanjanje iz vode pre izvođenja HPK. Aeracijom se uklanja Fe^{2+}, jer se pri tom oksiduje do Fe^{3+}. U takvim uslovima H_2S se brzo oksiduje, a delimično izlazi kao gas. To važi i za SO_2 (tj. H_2SO_3).

Izračunavanje HPK

$$HPK(\frac{mg}{L}O_2/dm^3) = \frac{(V_{sp} - V) \cdot M \cdot 8000}{cm^3\ uzorka}$$

Gde je:

Vsp – zapremina rastvora $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ utrošena za titraciju slepe probe, cm^3

V – zapremina rastvora $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ utrošena za titraciju uzorka, cm^3

M – molaritet $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$

8000 –težina miliekvivalenta kiseonika x 1000 mL/L

Postupak

U erlenmajer (balon) sa brušenim grlom, zapremine 250 cm^3 doda se pipetom 20 cm^3 uzorka vode, zatim 10 cm^3 rastvora $K_2Cr_2O_7$ i 0,4 g $HgSO_4$. Poželjno je u rastvor dodati 2-3 staklene kuglice zbog sprečavanja prskanja tečnosti.Pošto je balon povezan sa povratnim hladnjakom, sipa se postepeno kroz hladnjak 30 cm^3 H_2SO_4, u kojoj je rastvoren Ag_2SO_4 (oko 0,5 g). Rastvor se zagreva oko 2h pri čemu treba lagano da ključa. Pošto se rastvor ohladi hladnjak se ispere sa 100 cm^3 destilovane vode i skine, a u erlenmajer se dodaju 2-3 kapi indikatora feroina i višak $K_2Cr_2O_7$ odredi titracijom standardnim rastvorom $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$.Završetak titracije se poznaje po promeni boje iz plavo-zelene

u crvenu. Na isti način se ponovi postupak i za slepu probu, samo što se umesto uzorka doda 20 cm^3 destilovane vode.

Priprema reagenasa

Priprema standardnog rastvora $K_2Cr_2O_7$, c = 0,24 M

Rastvori se 11,7680 g $K_2Cr_2O_7$, sušenog najmanje 2 h na 105 ± 2 °C, u destilovanoj vodi, u mernom sudu od 1000 cm^3. Dopuni se destilovanom vodom do crte i promućka.
Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda, kod kojih je HPK veća od 50 mg O_2/dm^3.

Priprema volumetrijskog rastvora $K_2Cr_2O_7$, c = 0,024 M

Otpipetira se 100 cm^3 osnovnog rastvora $K_2Cr_2O_7$ u merni sud od 1000 cm^3. Dopuni destilovanom vodom do crte i promućka.Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda, kod kojih je HPK manja od 50 mg O_2/dm^3.

Priprema rastvora Ag_2SO_4

Rastvori se 6,0 g Ag_2SO_4 kristalnog sprašenog u 600 cm3 cc H_2SO_4. Za rastvaranje Ag_2SO_4 su potrebna 1-2 dana.

Priprema feroina

Rastvoriti 1,485 g 1,10-fenantrolin monohidrata i 0,695 g $FeSO_4 . 7H_2O$ u destilovanoj vodi i razblažiti do 100 cm^3.

Priprema standardnog rastvora [$Fe(NH_4)_2(SO_4)2$], c = 0,24 M

Rastvori se oko 94,2 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ u 500 cm^3 destilovane vode, doda 20 cm^3 cc H_2SO_4, rastvor ohladiti pa razblažiti, u normalni sud od 1000 cm^3.

Dobijeni rastvor $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ se standardizuje na opisan način:

Odmeriti 10 cm^3 std. rastvora $K_2Cr_2O_7$, razblažiti do 100 cm^3 destilovanom vodom. Zatim dodati 30 cm^3 cc H_2SO_4, rastvor se ohladi, dodaju se 2-3 kapi indikatora feroina i titruje odgovarajućim rastvorom $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$.Završetak titracije se prepoznaje po promeni boje iz zelene u crvenu.

Izračunavanje koncentracije $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$:

$$c\ (Fe(NH_4)_2(SO_4)_2) = V\ (K_2Cr_2O_7) \cdot \frac{c\ (K_2Cr_2O_7)}{6 \cdot V\ (Fe(NH_4)_2(SO_4)_2)}$$

gde je:

V ($K_2Cr_2O_7$) – zapremina std. rastvora $K_2Cr_2O_7$ (cm^3)
V ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) – zapremina rastvora $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ utrošena za titraciju uzorka (cm^3)
c ($K_2Cr_2O_7$) – koncentracija std. rastvora $K_2Cr_2O_7$ (mol/ dm^3)

Priprema volumetrijskog rastvora [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$], c = 0.024 M

Otpipetira se 100 cm^3 osnovnog rastvora $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ u normalni sud od 1000 cm^3. Dopuni destilovanom vodom do crte i promućka.Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda kod kojih je HPK manja od 50 mg O_2/ dm^3.

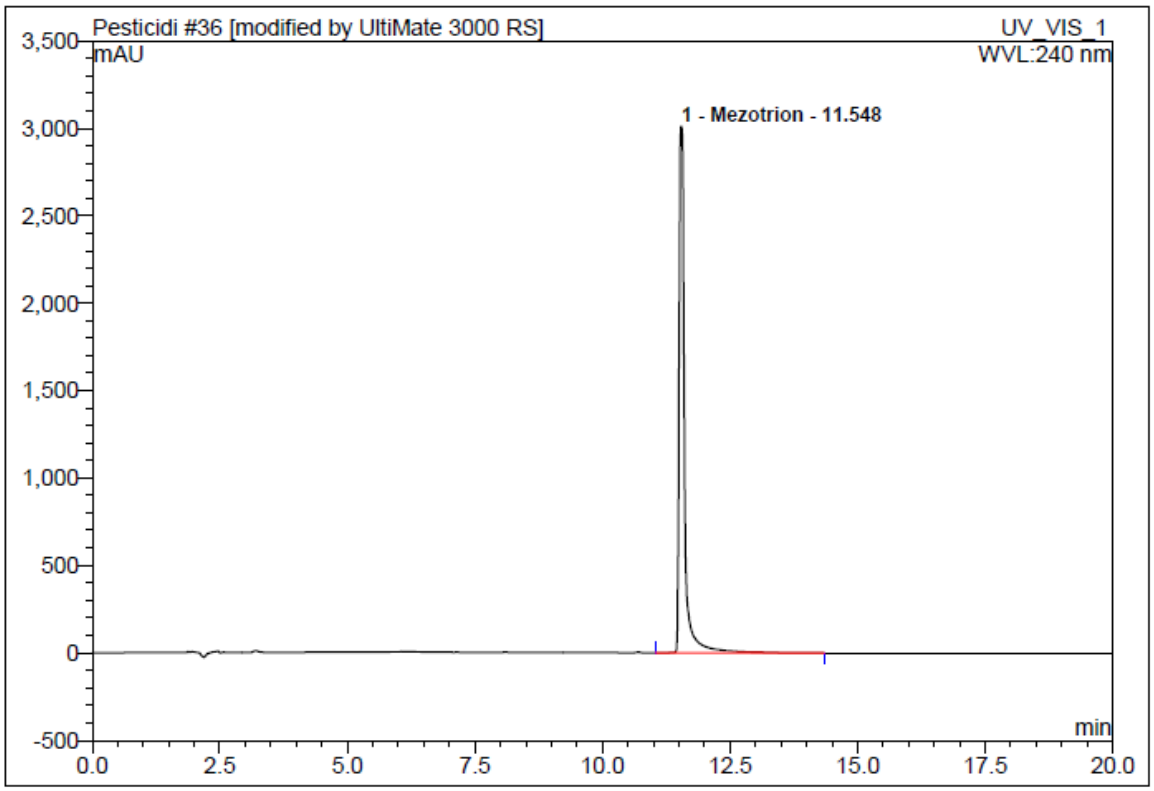
PRILOG II

a) Hromatogram početnog rastvora mezotriona

36 Mezotrion

Hypersil GOLD AQ

Sample Name:	**Mezotrion 200ppm**	*Injection Volume:*	**20.0**
Vial Number:	**BD7**	*Channel:*	**UV_VIS_1**
Sample Type:	**unknown**	*Wavelength:*	**240.0**
Control Program:	**13-11-2012 mezotrion**	*Bandwidth:*	**4**
Quantif. Method:	**Milica**	*Dilution Factor:*	**1.0000**
Recording Time:	**13.11.2012 14:25**	*Sample Weight:*	**1.0000**
Run Time (min):	**20.00**	*Sample Amount:*	**1.0000**



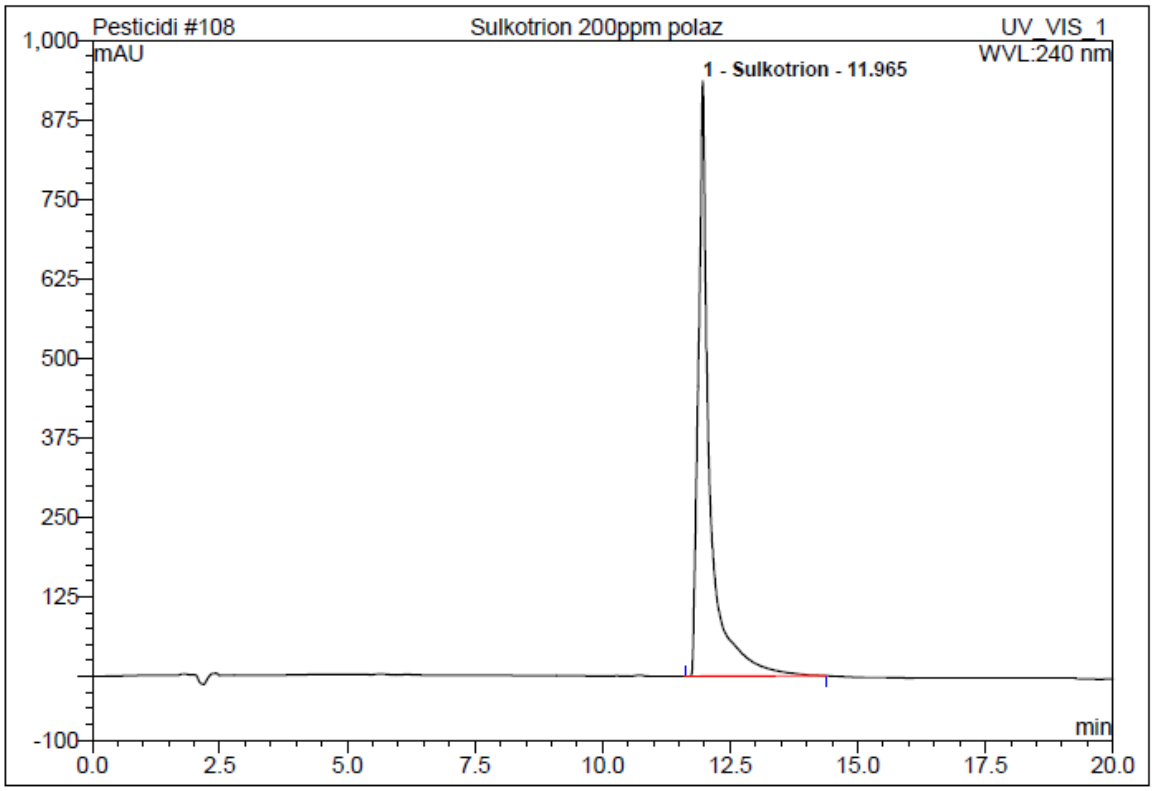
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height mAU	Area mAU*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	11.55	Mezotrion	3011.514	373.768	100.00	n.a.	BMB
Total:			3011.514	373.768	100.00	0.000	

b) Hromatogram početnog rastvora sulkotriona

108 Sulkotrion

Hypersil GOLD AQ

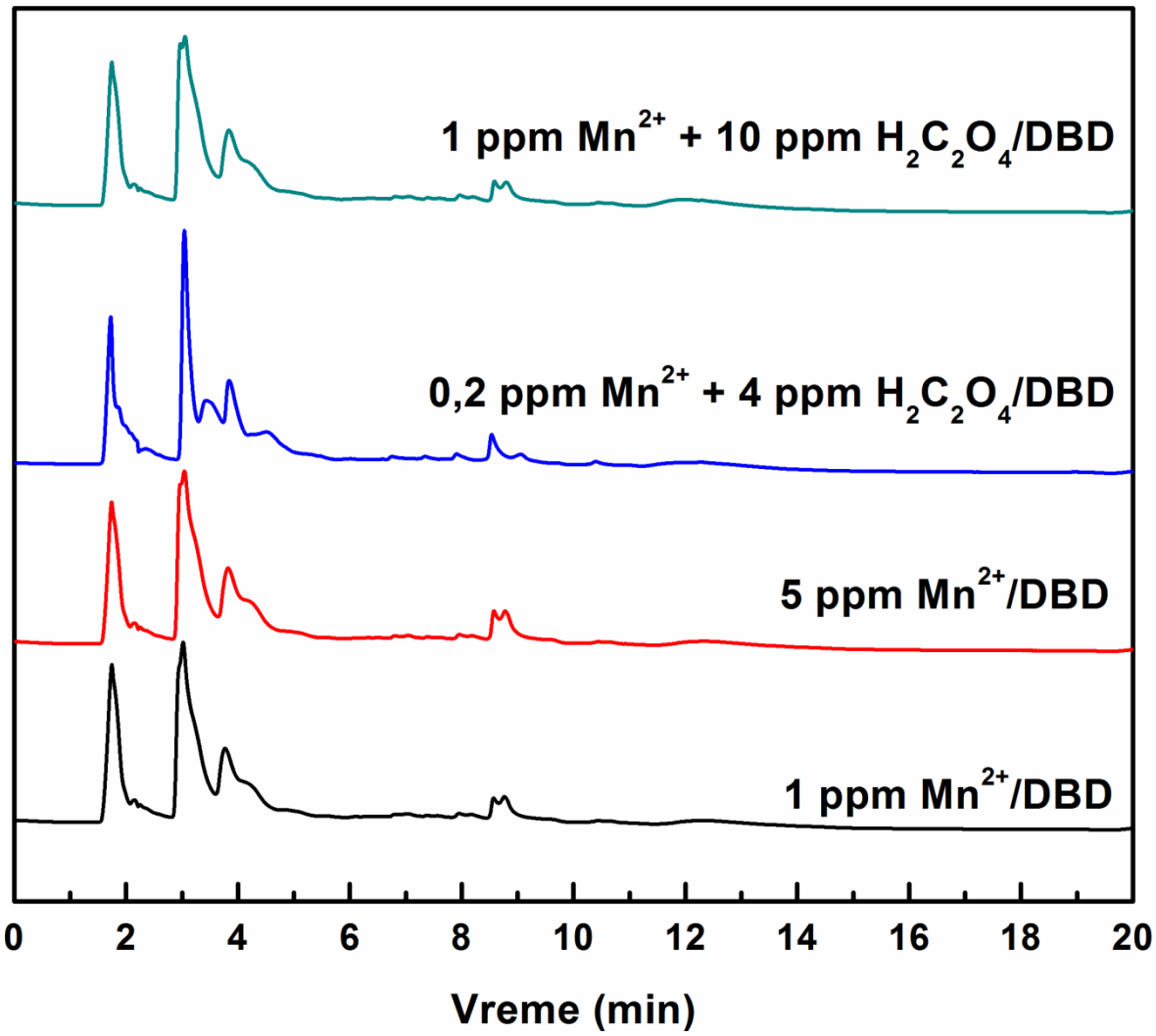
Sample Name:	**Sulkotrion 200ppm**	*Injection Volume:*	**20.0**
Vial Number:	**BE1**	*Channel:*	**UV_VIS_1**
Sample Type:	**unknown**	*Wavelength:*	**240.0**
Control Program:	**13-11-2012 mezotrion**	*Bandwidth:*	**4**
Quantif. Method:	**Milica**	*Dilution Factor:*	**1.0000**
Recording Time:	**6.12.2012 15:24**	*Sample Weight:*	**1.0000**
Run Time (min):	**20.00**	*Sample Amount:*	**1.0000**



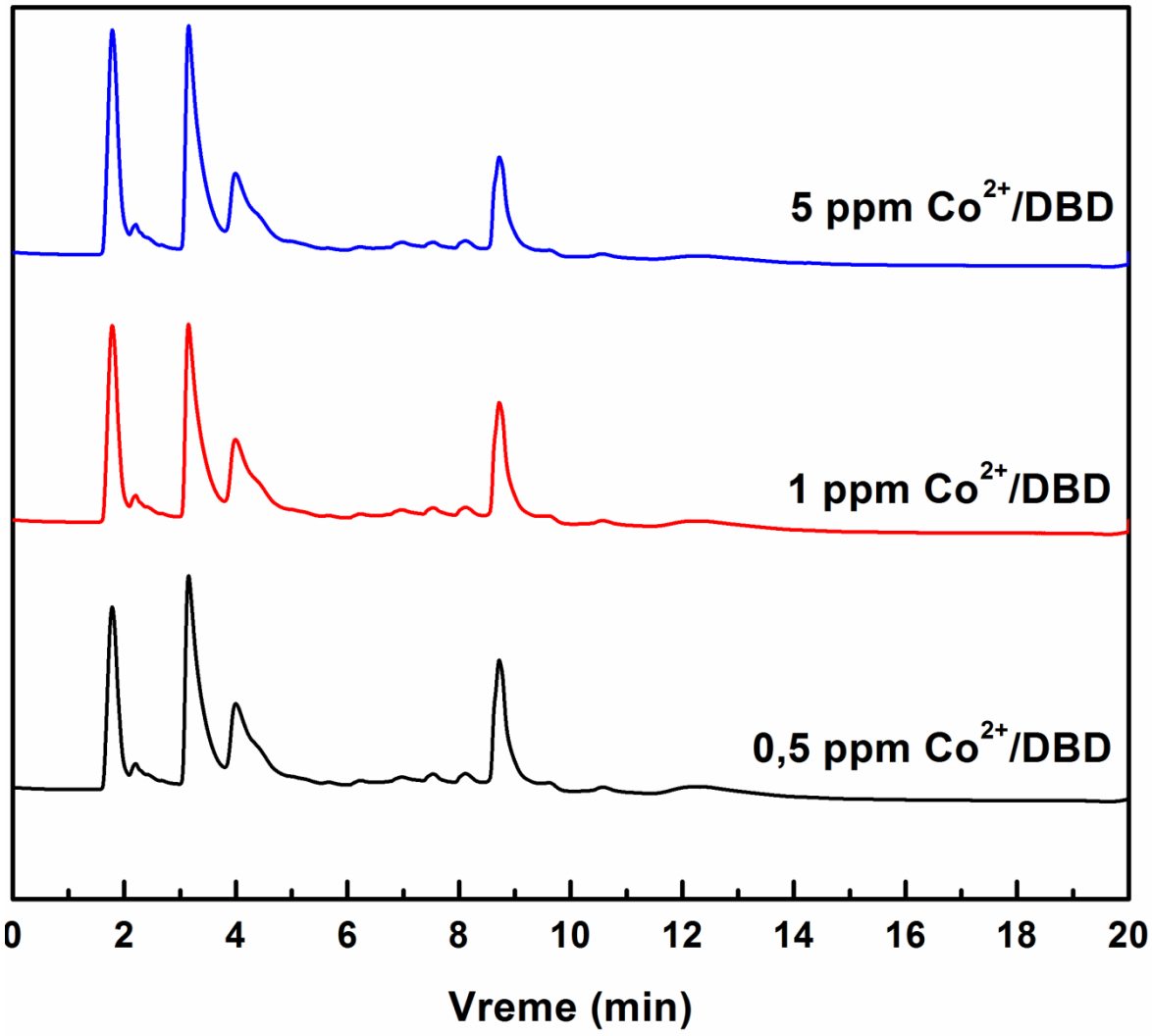
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height mAU	Area mAU*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	11.97	Sulkotrion	935.872	241.992	100.00	n.a.	BMB
Total:			935.872	241.992	100.00	0.000	

PRILOG III

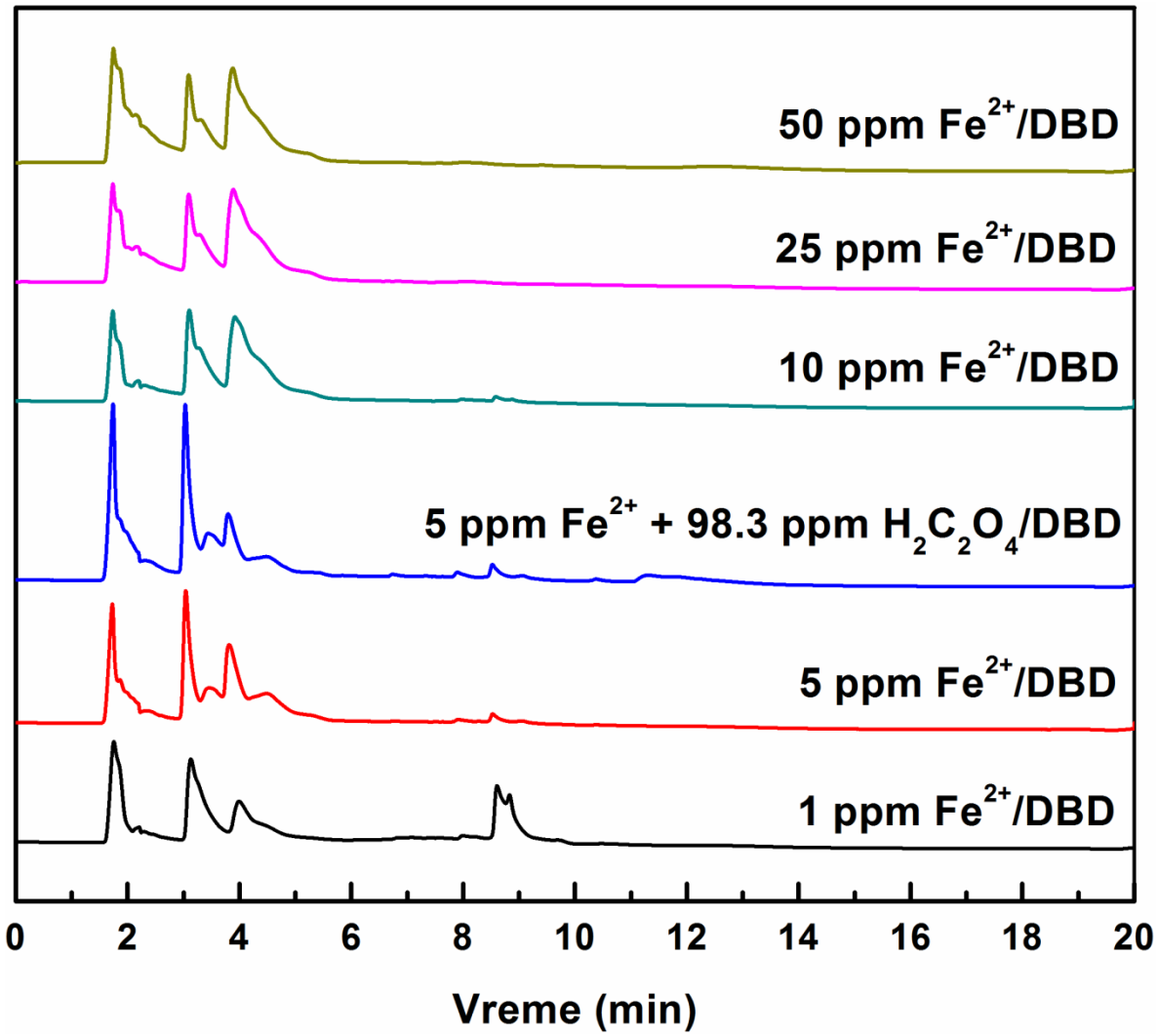
a) Hromatogrami katalitičke degradacije mezotriona u DBD reaktoru pri dodatku različitih koncentracija homogenog katalizatora Mn^{2+} (SED 310 kJ/L)



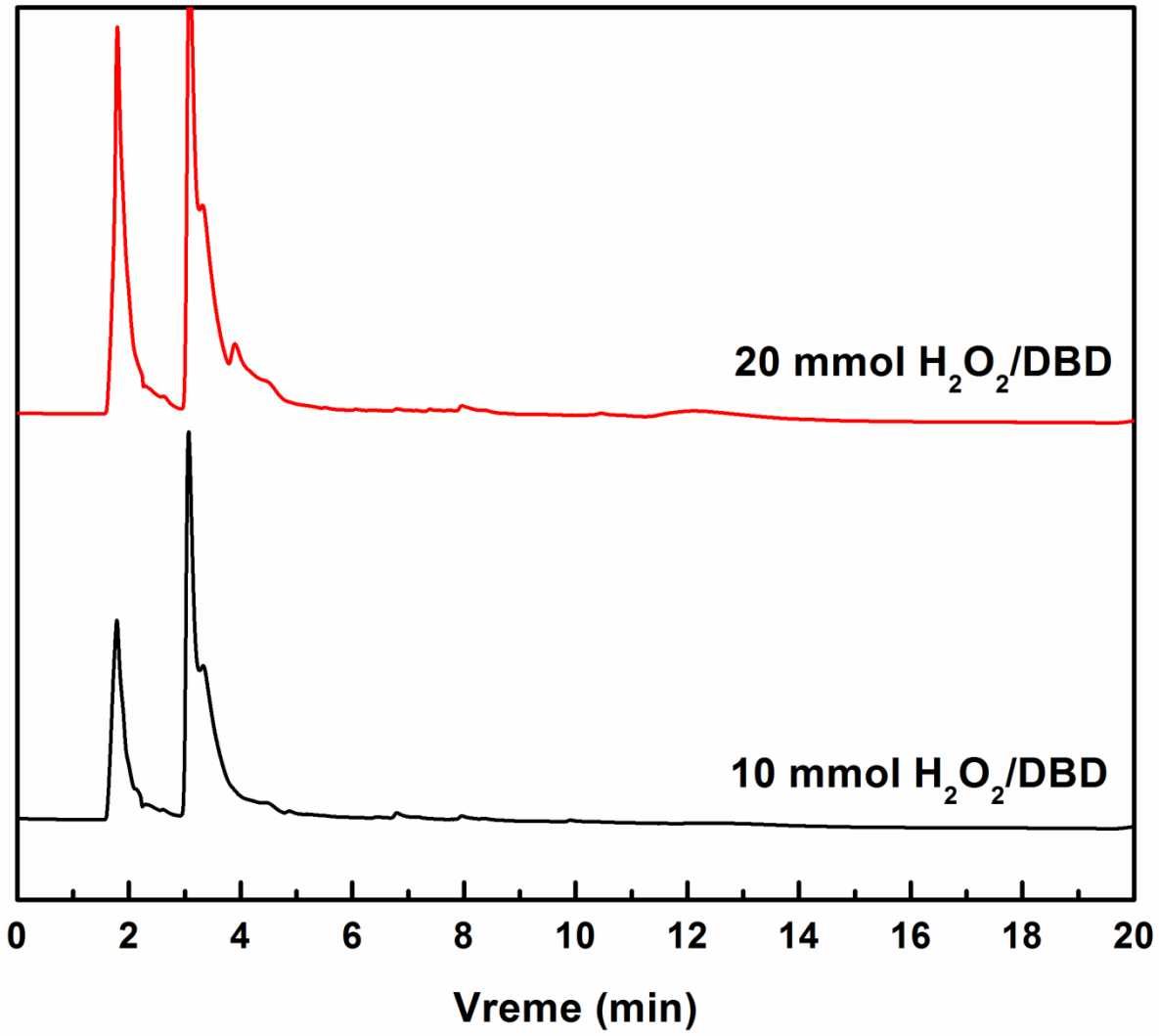
b) Hromatogrami katalitičke degradacije mezotriona u DBD reaktoru pri dodatku različitih koncentracija homogenog katalizatora Co^{2+} (SED 310 kJ/L)



c) Hromatogrami katalitičke degradacije mezotriona u DBD reaktoru pri dodatku različitih koncentracija homogenog katalizatora Fe^{2+} (SED 310 kJ/L)

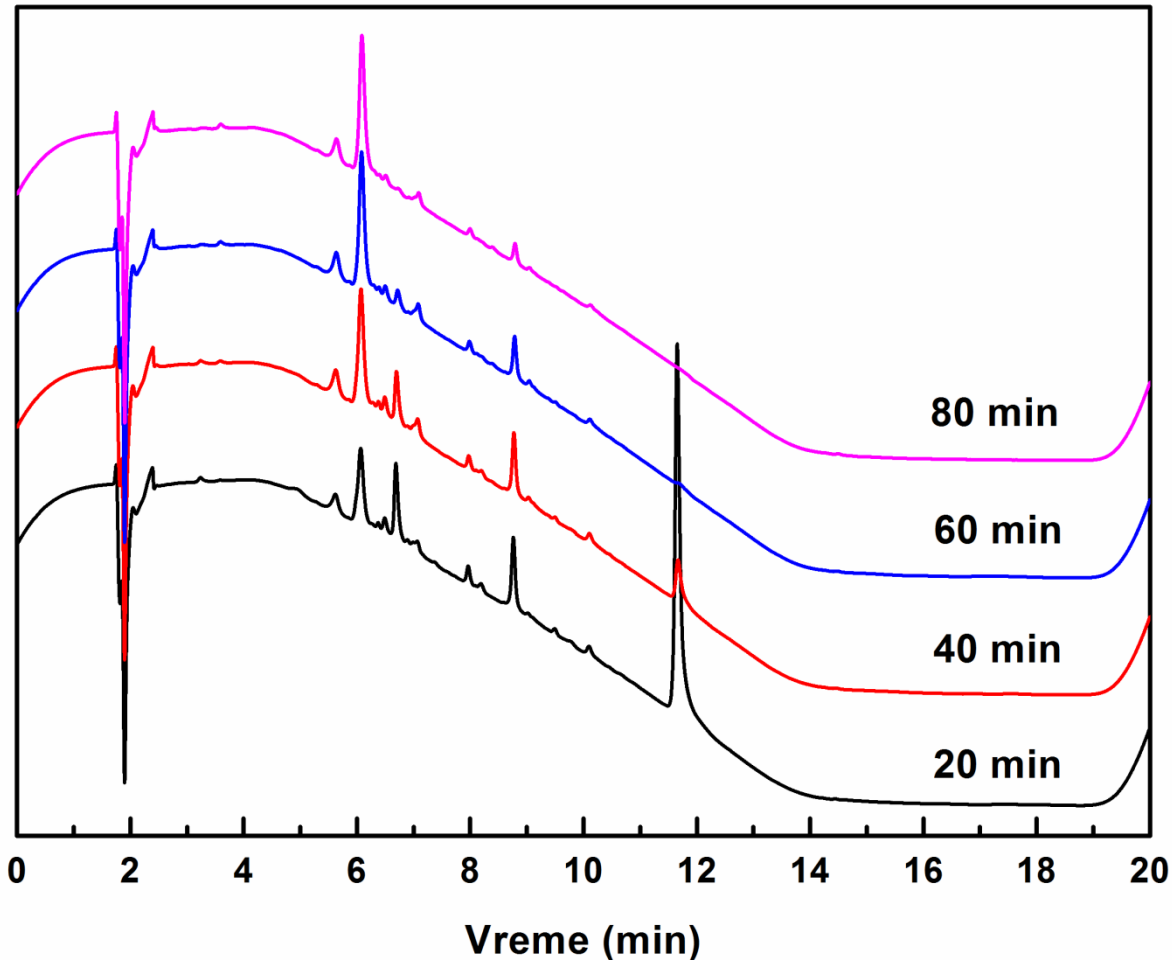


d) Hromatogrami katalitičke degradacije mezotriona u DBD reaktoru pri dodatku različitih koncentracija H_2O_2 (SED 310 kJ/L)

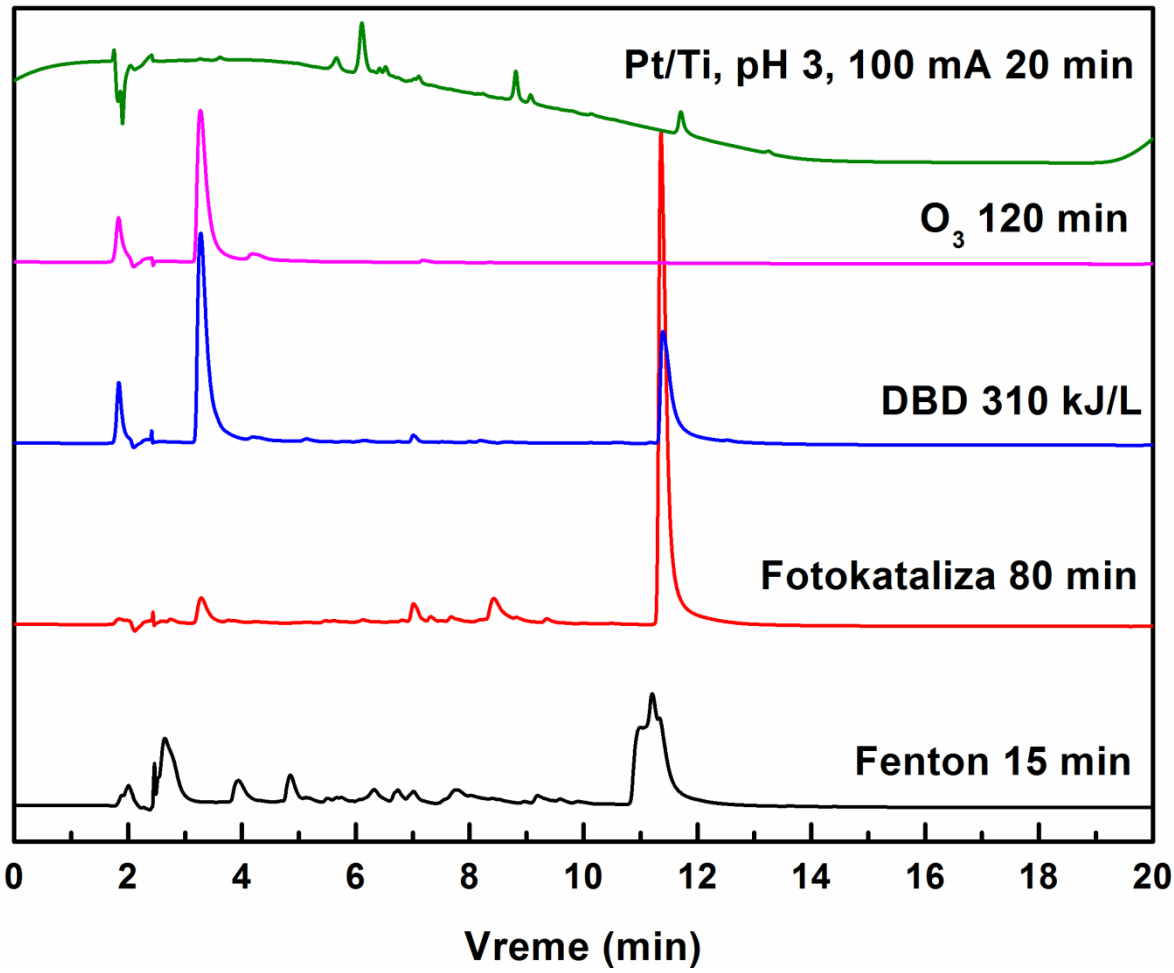


PRILOG IV

Hromatogram elektrohemijske degradacije mezotriona pri optimalnim uslovima, elektrodni sistem Ti/Pt, pH 3, 100 mA

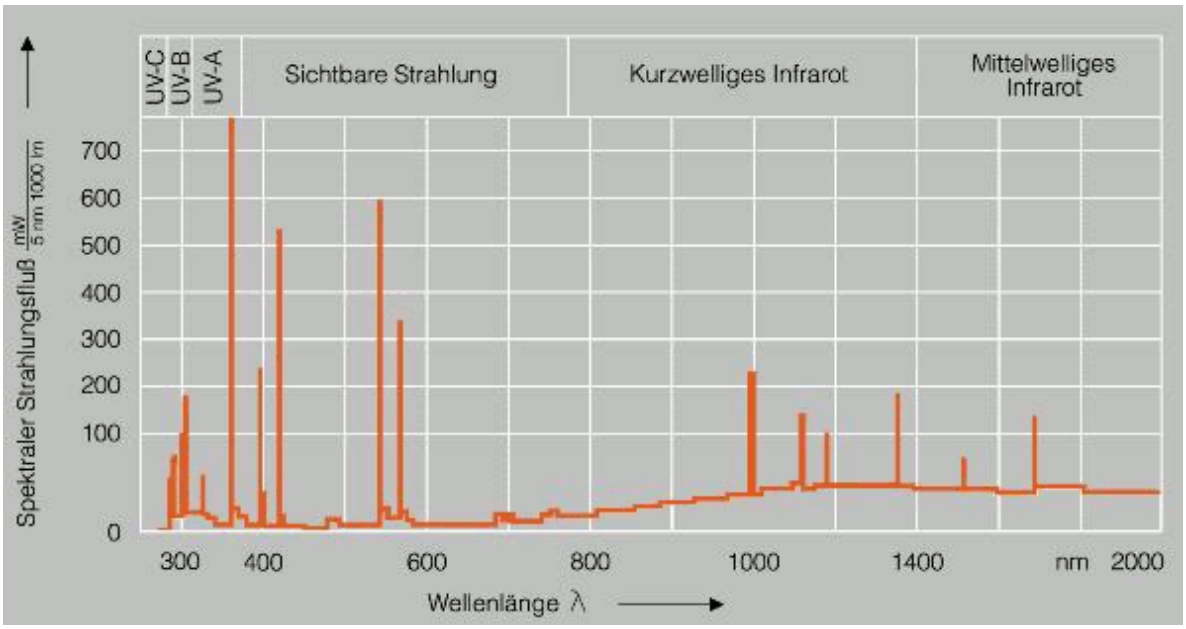


PRILOG V
Hromatogrami mezotriona nakon degradacije sa različitim AOP-ima u dunavskoj vodi



PRILOG VI

Spektar lampe Osram Ultra-Vitalux (300 W) korišćene u fotokatalitičkim eksperimentima



BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA

Milica Jović je rođena 22. oktobra 1987. godine u Leskovcu, Srbija. Osnovnu i srednju hemijsko-tehnološku školu „Božidar Đorđević – Kukar“ je završila u Leskovcu. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2006. godine, a diplomirala 22. oktobra 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,32; ocenom 10 na završnom ispitu, sa zvanjem diplomirani hemičar za životnu sredinu. Master akademske studije pri Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je 2010. godine. Diplomski rad pod naslovom „Degradacija mezotriona primenom unapređenih oksidacionih procesa“ odbranila je 21. septembra 2011. godine i stekla zvanje diplomirani hemičar – master. Doktorske akademske studije je upisala školske 2011/2012. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Od januara 2012. godine radila je kao istraživač – pripravnik Inovacionog centra Hemijskog fakulteta. U 2013. godini izabrana je u zvanje istraživača – saradnika na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta. U tom zvanju se i sada nalazi. Trenutno je angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom: „*Primena unapređenih oksidacionih procesa i nanostrukturisanih oksidnih materijala za uklanjanje zagađivača iz životne sredine, razvoj i optimizacija instrumentalnih tehnika za praćenje efikasnosti*“.

Na Hemijskom fakultetu tokom školske 2011/12, 2012/2013. i 2013/2014.godine angažovana je kao saradnik u nastavi na predmetu Odabrane oblasti primenjene hemije, i tokom školske 2013/2014. na predmetu Zagađivači hrane i Bioindikatori.

Dobitnik je specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za 2011. godinu za izuzetan uspeh u toku studija na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, i diplome najboljem studentu koji je završio studijski program hemičar za životnu sredinu na Hemijskom fakultetu u školskoj 2010/2011. godini.

Milica Jović je koautor **osam naučnih radova** publikovanih u međunarodnim časopisima: **tri** u vrhunskim međunarodnim časopisima **(M21)**, **dva rada** objavljena u vodećim časopisima međunarodnog značaja **(M22)**, **jedan rad** u časopisima međunarodnog zančaja **(M23)**, i **dva rada** u naučnom časopisu **(M53)**. Koautor je **13** naučnih saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima i na skupovima nacionalnog

značaja. Celokupna bibliografija kandidata, kategorisana prema kriterijumima Ministarstva nauke Republike Srbije, data je u Prilogu koji sledi.

PRILOG: Bibliografija kandidata

M 21 – Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja

1. **M. Jović**, D. Manojlović, D. Stanković, B. Dojčinović, B. Obradović, U. Gašić, G. Roglić, *Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione,using advanced oxidation processes,* Journal of Hazardous Materials 260 (2013) 1092 – 1099

2. **M. Jović**, B. Dojčinović, B. Obradović, M. Kuraica, V. Kovačević, U. Gašić, G. Roglić, *Effect of different catalysts on mesotrione degradation in water falling film DBD reactor*, Chemical Engineering Journal (2014)

DOI10.1016/j.cej.2014.03.031

3. **M. Jović**, D. Manojlović, D. Stanković, M. Marković, I. Anđelković, J. Papan, G. Roglić, *Electrochemical treatment of Reactive Blue 52 using zirconium, palladium and graphite electrode*, CLEAN - Soil, Air, Water

DOI 10.1002/clen.201300245

M 22 – Radovi objavljeni u istaknutim časopisima međunarodnog značaja

4. **Jović, M. S.**, Manojlović, D., Stanković, D. M., Milić, A., Sentić, M. and Roglić, G., *Voltametric Behavior of Mesotrione using Silver/Amalgam Electrode*, International Journal of Environmental Research 7 (2013) 165 - 172

5. **M. Jović**, D. Stanković, D. Manojlović, I. Anđelković, A. Milić, B. Dojčinović, G. Roglić, *Study of the electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode*, International Journal of Electrochemical Science 8 (2013) 168-183

M 23 - Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja

6. Jelena Nešić, Dragan D. Manojlović, **Milica Jović**, Biljana P. Dojčinović, Predrag J. Vulić, Jugoslav Krstić, Goran M. Roglić, *Fenton-like oxidation of azo dye using mesoporous Fe/TiO2 prepared by microwave-assisted hydrothermal process*, Journal of Serbian Chemical Society

DOI10.2298/JSC131001143N

M 53 – Rad objavljen u naučnom časopisu

7. **Milica Jović**, Dragan Manojlović, Dalibor Stanković, Anđelija Milić, Milica Sentić, Goran Roglić, *Voltammetric Behavior of Tembotrione using Silver/Amalgam Electrode,*American Journal of Analytical Chemistry 4 (2013) 44-50

8. Dalibor Stanković, Goran Roglić, **Milica Jović**, Ivan Andjelković, Jelena Mutić and Dragan Manojlović, *New Potentiometric Sensor for Copper Determination in Waste Waters Based on a New Type of Modified GC Electrode,* Analytical & Bioanalytical Electrochemistry 4 (2012) 238 – 245

M 34 – Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu

- V. V. Kovačević, B. P. Dojčinović, D. Šupica, **M. Jović**, G. M. Roglić, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, *Formation of reactive oxygen and nitrogen species in water falling film DBD*, 5th Central European Symphosium on Plasma Chemistry, Balatonalmádi, Hungary, Avgust 25-29, 2013, pp 142

M64 – Radovi saopšteni na skupu od nacionalnog značaja štampani u izvodu

- Stevanović, M., Brkić, D., Marković, M., **Jović, M.**, Tunić, T., Knežević, V. i Gašić, S, *Pesticidi u vodi i njihov uticaj na akvatične organizme, Delovanje herbicida klomazon na rast vodene vrste Lemna minor (Lemna minor),* Zbornik radova XII Savetovanja o zaštiti bilja,Društvo za zaštitu bilja Srbije, Zlatibor, 25-29. novembar 2013. godine, pp 125

- Stevanović, M., Brkić, D., Marković, M., **Jović, M.,** Tunić, T., Knežević, V. i Gašić, C, *Pesticidi u vodi i njihov uticaj na akvatične organizme, Uticaj klomazona na sadržaj fotosintetskih pigmenata kod vrste Lemna minor (Lemna minor),* Zbornik radova XII Savetovanja o zaštiti bilja,Društvo za zaštitu bilja Srbije, Zlatibor, 25-29. novembar 2013. godine, pp 126

- **M. Jović**, D. Manojlović, D. Stanković, B. Dojčinović, B. Obradović, G. Roglić, *Effect of catalyst on mesotrione degradation in DBD reactor*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, Serbia, May 21-24, pp 268-269

- **M. Jović**, D. Manojlović, D. Stanković, I. Anđelković, J. Mutić, G. Roglić, *Electrochemical degradation of Reactive Blue 52 using palladium, graphite and cobalt electrode*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, Serbia, May 21-24, pp 270-271

- M. Marković, **M. Jović**, J. Papan, D. Stanković, G. Roglić, D. Manojlović, *Bioassays for toxicity evaluation of azo dye electrochemical degradation using Zr and C electrodes*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, Serbia, May 21-24, pp 142-143

- Diana Šupica, Biljana Dojčinović, Vesna Kovačević, Goran Roglić, **Milica Jović**, Bratislav Obradović, Dragan Manojlović, Milorad Kuraica, *Degradation of nicotine by using a plasma reactor based on dielectric barrier discharges: direct, indirect and catalytic process*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, Serbia, May 21-24, pp 338 – 339.

- Slobodan D. Dolić, Munera Mustafa Aonyas, Biljana Dojčinović, Goran Roglić, Bratislav Obradović, **Milica Jović**, Marijana Marković, Dragan Manojlović, *Degradation of nonionic and anionic surfactants using of the reactor based on dielectric barrier discharge (DBD)*, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, Serbia, May 21-24, pp 340 – 341.

- **Milica Jović**, Dalibor Stanković, Ivan Anđelković, Aleksandar S. Nikolić, Goran Petković, *Electrochemical degradation of Reactive Blue 52 using Zn, Ni and Ti electrode*, X Symposium Novel technologies and economic development, Leskovac, Serbia, October 22-23 , 2013, pp 176

- **Milica S. Jović**, Dalibor Stanković, Sandra Škrivanj, Anđelija Milić, Munera Mustafa Aonyas, Goran Roglić, *Anodic oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode*, 50th Meeting of the Serbian Chemical Society, Beograd, Serbia, Jun 14-15, 2012, pp 84

- **Milica S. Jović**, Biljana Dojčinović, Jelena Nešić, Bratislav Obradović, Goran Roglić, *Mesotrione degradation using advanced oxidation processes(AOP)*, XLIX Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, Serbia, May 13-14, 2011, pp 62

- **Milica S. Jović**, Dragan Manojlović, Ivan Anđelković, Dalibor Stanković, Anđelija Milić, Biljana Dojčinović, Goran Roglić, *Elektrohemijska redukcija Reactive Blue 52*

primenom cirkonijumske elektrode, First International Conference of young chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, October 19-20, 2012, pp 118

- Marijana D. Marković, Dragan D. Manojlović, **Milica Jović**, Dalibor Stanković, Biljana Dojčinović, Goran Roglić,*Toxicity assay of azo dye Reactive Blue 52 after electrochemical treatment*, First International Conference of young chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, October 19-20, 2012, pp 76

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милица С. Јовић

број уписа ДХ 03/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Деградација трикетонских хербицида применом унапређених оксидационих процеса

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

Потпис докторанда

У Београду, 15.04.2014.

Јовић Милица

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милица С. Јовић

Број уписа ДХ 03/2011

Студијски програм Доктор хемијских наука

Наслов рада Деградација пиретоидних хербицида применом унапређених оксидационих процеса

Ментор проф. др Горан Роглић др Далибор Станковић

Потписани Милица С. Јовић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 15. 04. 2014.

Јовић Милица

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Деградација трицетонских хербицида применом напредних оксидационих процеса

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

(4) Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 15.04.2014.

Љубица

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.