

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ



Марија Д. Ковачевић

Теоријско моделовање и припрема катализатора
титан(IV)–оксида модификованих депозицијом *d*-
метала за примену у фотодеградацији
ципрофлоксацина

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Marija D. Kovačević

Theoretical modeling and preparation of titanium(IV)-
oxide catalysts modified by *d*-metal deposition for
application in the photodegradation of ciprofloxacin

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

КОМИСИЈА ЗА ОДБРАНУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ментори:

др Дубравка Релић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Драгана Васић Анићијевић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије:

др Александар Поповић, редовни професор
Хемијски факултет – Универзитет у Београду

др Душан Вељковић, ванредни професор
Хемијски факултет – Универзитет у Београду

Др Милош Момчиловић, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране: _____

ЗАХВАЛНИЦА

Израда ове докторске дисертације реализована је у Лабораторији за физичку хемију (050), Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду.

Овом приликом желим да се захвалим свима који су ми помогли у изради докторске дисертације.

Велику захвалност дугујем својој менторки, др Драгани Васић Анићијевић, вишем научном сараднику, Института за нуклеарне науке „Винча“, која ми је омогућила израду дисертације, пренесеном знању, на ангажовању у свим фазама израде рада, стрпљењу, корисним саветима и сугестијама.

Изузетну захвалност дугујем и менторки др Дубравки Релић, ванредном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду, на помоћи у току докторских студија и израде дисертације, залагањем и подршци, добронамерним саветима и сугестијама.

Такође, захваљујем се др Александру Поповићу, редовном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду, др Душану Вељковићу, ванредном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду и др Милошу Момчиловићу, научном саветнику, Института за нуклеарне науке „Винча“ на конструктивним коментарима и повратним информацијама, које су значајно допринеле квалитету и усавршавању докторске дисертације.

Посебно се захваљујем др Сањи Живковић, вишем научном сараднику, Института за нуклеарне науке „Винча“, за уложени труд, залагање и несебичну помоћ током израде дисертације, као и за сваки савет, разговор, идеју и подршку који су ми били драгоцени током целог истраживачког процеса.

Такође, желела бих да се захвалим свим колегама из Лабораторије за физичку хемију Института „Винча“, који су ми пружили помоћ и подршку током израде дисертације.

Посебно се захваљујем својим драгим колегиницама и пријатељицама, Марији Симић, Катарини Стојановић, Дуњи Јовановић, Марији Вучковски и Данијели Текић на помоћи у раду, подршци и дружењу, које је у великој мери обогатило моје свакодневно искуство.

И на крају, али не по значају, хвала мојој породици и пријатељима на подстреку, моралној подршци и разумевању.

*С поштовањем,
Марија.*

Ова дисертација је посвећена теби - теби који ћеш је својим интересовањем сачувати од заорава. Ако и једна реченица на овим страницама покрене мисао, питање или сазнање - онда је све вредело.

Теоријско моделовање и припрема катализатора титан(IV)–оксида модификованих депозицијом *d*-метала за примену у фотодеградацији ципрофлоксацина

САЖЕТАК

Ова дисертација обухвата теоријско моделовање и припрему TiO_2 катализатора модификованих депозицијом одабраних *d*-метала, при чему се добијају сродни материјали различитих електронских својстава, са циљем њихове примене у фотокаталитичкој деградацији ципрофлоксацина. Метали за депозицију (Cu, Pt, Pd, Fe, Zr) одабрани су након компаративног DFT тестирања енергија адхезије. Припремљени катализатори су карактерисани савременим техникама структурне анализе укључујући XRPD, SEM-EDS и ICP-OES. Ципрофлоксацин (CIP), због лаке детекције, представља погодан модел за испитивање уклањања антибиотика из воде. Процес деградације је праћен путем спектрофотометрије, LC-MS/MS и TOC анализе. Резултати су показали да модификација TiO_2 различитим *d*-металима утиче на брзину и ефикасност разградње CIP. Са аспекта механизма, доказана је значајна улога ОН-радикала као оксидујуће врсте у процесу фотодеградације. Теоријска карактеризација испитиваних материјала DFT методом (прорачуни енергије везе ОН-радикала на металом модификованим површинама, као и електронских структура) имала је кључну улогу у развоју предиктивног модела реактивности испитиваних материјала, у чијој је основи енергија везе испитиваних материјала са ОН-радикалом. Ово истраживање представља иновативни поглед на испитиване аспекте фотокаталитичке деградације и даје смернице за даљи развој ефикаснијих и одрживих метода за пречишћавање вода загађених фармацеутским супстанцама.

Кључне речи: DFT прорачуни, фотокатализа, титан(IV)-оксид, ципрофлоксацин, танки слој метала

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Хемија животне средине

Theoretical modeling and preparation of titanium(IV) oxide catalysts modified by *d*-metal deposition for application in the photodegradation of ciprofloxacin

ABSTRACT

This dissertation encompasses theoretical modeling and the preparation of TiO₂ catalysts modified by the deposition of selected *d*-metals, resulting in related materials with different electronic properties, with the aim of their application in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin. The metals chosen for deposition (Cu, Pt, Pd, Fe, Zr) were selected after comparative DFT testing of adhesion energies. The prepared catalysts were characterized using advanced structural analysis techniques, including XRPD, SEM-EDS, and ICP-OES. Ciprofloxacin (CIP), due to its easy detection, serves as a suitable model compound for studying the removal of antibiotics from water. The degradation process was monitored using spectrophotometry, LC-MS/MS, and TOC analysis. The results showed that modification of TiO₂ with different *d*-metals affects the rate and efficiency of CIP degradation. From a mechanistic perspective, the significant role of OH radicals as oxidizing species in the photodegradation process was demonstrated. Theoretical characterization of the investigated materials using DFT (calculations of OH radical binding energy on metal-modified surfaces, as well as electronic structures) played a key role in the development of a predictive model of reactivity of the studied materials, based on their binding energy with OH radicals. This research presents an innovative perspective on the studied aspects of photocatalytic degradation and provides guidance for the further development of more efficient and sustainable methods for the purification of water contaminated with pharmaceutical substances.

Key words: DFT calculations, photocatalysis, titanium(IV) oxide, ciprofloxacin, thin metal layer

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Environmental Chemistry

САДРЖАЈ

1. Увод.....	1
2. Теоријски део	4
2.1. Антибиотици и ципрофлоксацин, утицај на животну средину	4
2.2. Методе за уклањање антибиотика.....	5
2.2.1. Адсорпција.....	6
2.2.2. Мембранска филтрација	6
2.2.3. Напредни оксидациони процеси.....	7
2.3. Титан(IV)-оксид у фотокатализи	12
2.4. Синтеза катализатора.....	15
2.5. Карактеризација фотокатализатора и детекција производа деградације антибиотика	17
2.5.1. Дифракција рендгенских зрака на праху (XRPD).....	17
2.5.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM - EDS).....	18
2.5.3. Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме	18
2.5.4. UV-Vis спектрофотометрија	19
2.5.5. Анализа укупног органског угљеника	19
2.5.6. LC-MS/MS анализа	20
2.6. Теорија функционала густине.....	20
2.6.1. Увод у DFT и историјски развој	20
2.6.2. Детаљи DFT прорачуна	28
2.6.3. Примена теорије функционала густине у испитивању фотокаталитичких система	32
3. Експериментални део	34
3.1. Уводне напомене.....	34
3.2. DFT прорачуни	34
3.3. Синтеза фотокатализатора	35
3.3.1. Синтеза титан(IV)-оксида	35
3.3.2. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог бакром (Cu)TiO ₂	35
3.3.4. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог гвожђем (Fe)TiO ₂	37
3.3.5. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог платином (Pt)TiO ₂	38
3.3.6. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог паладијумом (Pd)TiO ₂	38
3.4. Карактеризација фотокатализатора.....	39

3.4.1. Дифракција рендгенских зрака на праху (XRPD).....	39
3.4.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM - EDS).....	39
3.4.3. Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OS)	39
3.5. Фотокаталитичка деградација.....	40
3.5.1. Припрема раствора за фотокатализу.....	40
3.5.2. Фотокаталитичка деградација ципрофлоксацина.....	41
3.6. Одређивање степена минерализације ципрофлоксацина.....	41
3.7. LC-MS/MS анализа	42
4. Резултати и дискусија.....	43
4.1. DFT прорачуни.....	43
4.1.1. Везивање <i>d</i> -метала на TiO ₂ (001) површини	43
4.1.2. Пример (Cu)TiO ₂ . Поређење адхезије Cu на (001) и (110) равнима	44
4.1.3 Везивање <i>d</i> -метала на TiO ₂ (110) површини	46
4.1.4 Дефинисање теоријских дескриптора активности.....	48
4.2. Карактеризација фотокатализатора.....	53
4.2.1. Дифракција рендгенских зрака на праху (XRPD).....	53
4.2.2. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)	55
4.2.3. Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OS)	64
4.3. Фотокаталитичка деградација.....	65
4.3.1. Ефикасност катализатора и кинетика фотодеградације.....	72
4.3.2. Анализа производа фотокаталитичке деградације	75
4.3.3. Поређење резултата ове студије са подацима из литературе	82
5. Закључак	85
Литература.....	87
Прилози.....	109

1. Увод

Загађење животне средине антибиотикима представља један од најзначајнијих изазова модерне екологије. Са порастом индустријске производње лекова, интензивне употребе антибиотика у медицини, сточарству и пољопривреди, значајна количина ових једињења доспева у водене системе. Њихово присуство у животној средини је посебно забрињавајуће јер се не разграђују лако и могу довести до развоја антибиотске резистенције код бактерија, што представља озбиљну претњу јавном здрављу. Један од најчешће детектованих антибиотика у површинским и отпадним водама је ципрофлоксацин (1-циклопропил-6-флуоро-4-оксо-7-(пиперазин-1-ил)-хинолин-3-карбоксилна киселина, CIP), који припада групи флуорохинолона и широко се користи у лечењу бактеријских инфекција код људи и животиња [1, 2].

Ципрофлоксацин се одликује стабилном структуром и отпорношћу на биодеградацију у природи. Уклањање загађујућих супстанци оваквих карактеристика је проблем од општег интереса и захтева ангажовање свих расположивих ресурса, укључујући институције, стручну и научну јавност. У погледу истраживања и развоја метода уклањања органских загађујућих супстанци, неопходан је интегрални приступ који покрива фундаменталне и практичне аспекте, да би уклањање било потпуно, енергетски ефикасно, економски исплативо и безбедно за животну средину, без секундарног загађења [3].

Фотокаталитичка деградација заузима значајно место у развоју метода уклањања органских загађујућих супстанци, с обзиром да не захтева примену токсичних хемикалија нити оставља отпад. Оптимизација ефикасности фотокаталитичке деградације органских и фармацеутских загађујућих супстанци је кључно питање у овој области, а данас је могуће одговорити на њега захваљујући енормном напретку науке о материјалима, који омогућава прецизно дизајнирање структуре материјала до атомског нивоа. Овај развој је такође праћен развојем рачунара и *in silico* метода карактеризације заснованих на примени теоријске хемије, чиме се омогућава предвиђање и објашњење ефикасности материјала за одређену примену, као и повезивање структуре и својстава на фундаменталном нивоу. На овај начин могуће је такође дефинисати теоријске дескрипторе, једноставне величине које се могу теоријски одредити и користити као мера погодности материјала за дату сврху – у овом случају за фотокаталитичко уклањање органских загађујућих супстанци [4].

Титан(IV)-оксид се сматра једним од најперспективнијих фотокатализатора због своје хемијске стабилности, нетоксичности, приступачности и отпорности на фотокорозију. Овај материјал је способан да апсорбује *UV* зрачење и производи реактивне кисеоничне врсте, које разграђују органске загађујуће супстанце. Међутим, и поред својих предности, TiO_2 има и неколико ограничења – његова забрањена зона износи око 3,2 eV, што значи да се активира углавном у *UV* делу спектра, који чини само неколико процената сунчеве светлости. Додатно, брза рекомбинација фотоекситованих електрона и шупљина умањује његову фотокаталитичку ефикасност, чиме се смањује његова способност за ефикасну разградњу антибиотика у реалним условима [1].

Стратегија за побољшање фотокаталитичке активности TiO_2 , у овој дисертацији, јесте његова модификација депозицијом *d*-метала. Додавање прелазних метала као што су бакар, гвожђе, платина и паладијум доводи до значајних промена у електронској структури TiO_2 , омогућавајући боље раздвајање носилаца наелектрисања, смањење енергије забрањене зоне и побољшану апсорпцију светлости у видљивом спектру. Ова побољшања омогућавају ефикаснију фотокаталитичку разградњу органских загађујућих супстанци, укључујући антибиотике, чиме се овај приступ сматра обећавајућим решењем за пречишћавање воде [5].

У оквиру овог истраживања, акценат је стављен на дизајн, припрему и карактеризацију TiO_2 фотокатализатора модификованих депозицијом *d*-метала и њихову примену у

фотокаталитичкој деградацији ципрофлоксацина. Истраживање обухвата синтезу серије наноструктурираних материјала сличних структурних, а различитих хемијских својстава, њихову структурну, морфолошку и оптичку анализу, као и испитивање механизма и кинетике разградње антибиотика. У ту сврху коришћене су савремене аналитичке технике, укључујући дифракцију рендгенских зрака на праху (XRPD), скенирајућу електронску микроскопију (SEM-EDS), спектроскопију индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OES), UV-Vis спектрофотометрију и LC-MS/MS анализу. Поред експерименталних метода, примењени су и DFT прорачуни како би се стекло боље разумевање интеракција на молекулском нивоу и предвиделе међусобне везе структуре, хемијских својстава и ефикасности катализатора.

Ова дисертација представља допринос унапређењу фотокаталитичких процеса применом предиктивног DFT модела за модификацију TiO_2 катализатора, као и ширем разумевању механизма деградације антибиотика у воденој средини. Развој нових, ефикаснијих фотокатализатора, који користе видљиву светлост и обезбеђују дугорочну стабилност, има потенцијал да доведе до примене ових материјала у индустријским постројењима за пречишћавање вода, чиме би се значајно умањио утицај фармацеутских загађујућих супстанци на животну средину.

Основни циљ докторске дисертације је испитивање могућности припреме *in silico* дизајнираних фотокатализатора титан(IV)–оксида модификованих депозицијом метала, и њихове ефикасне примене у деградацији ципрофлоксацина. Посебна пажња биће посвећена дефинисању потенцијалних теоријских дескриптора применљивих у предвиђању ефикасности оваквих каталитичких система.

Посебни задаци у оквиру циља рада обухватају:

1. Извршиће се компаративно тестирање (енг. *DFT screening*) адхезије различитих *d*-метала на моделу површине $\text{TiO}_2(001)$ равни титан(IV)–оксида, методом теорије функционала густине;
2. Одабраће се, на основу резултата компаративног тестирања, најпогоднији метали за припрему катализатора модификованог депозицијом метала;
3. Припремљени катализатори биће карактерисани, уз помоћ експерименталних (SEM, XRPD) и теоријских (DFT) метода, чиме ће се утврдити њихова структурна и електронска својства;
4. Испитаће се могућност фотодеградације ципрофлоксацина (из реалног и симулираног узорка) уз помоћ добијених катализатора и одредиће ефикасност процеса деградације у односу на немодификовани титан(IV)-оксид као фотокатализатор;
5. Анализираће се састав фотодеградираног узорка комбиновањем хроматографских метода и мерења укупног органског угљеника (TOC). Токсичност производа биће проверена путем CompTox базе података.
6. Испитаће се одабране теоријски израчунате величине (енергија везивања хидроксил-радикала на површини титан(IV)-оксида и пројекција електронске густине стања) као потенцијални DFT дескриптори, који могу служити за предвиђање фотокаталитичких перформанси титан(IV)-оксида модификованих депозицијом метала за деградацију органских једињења.

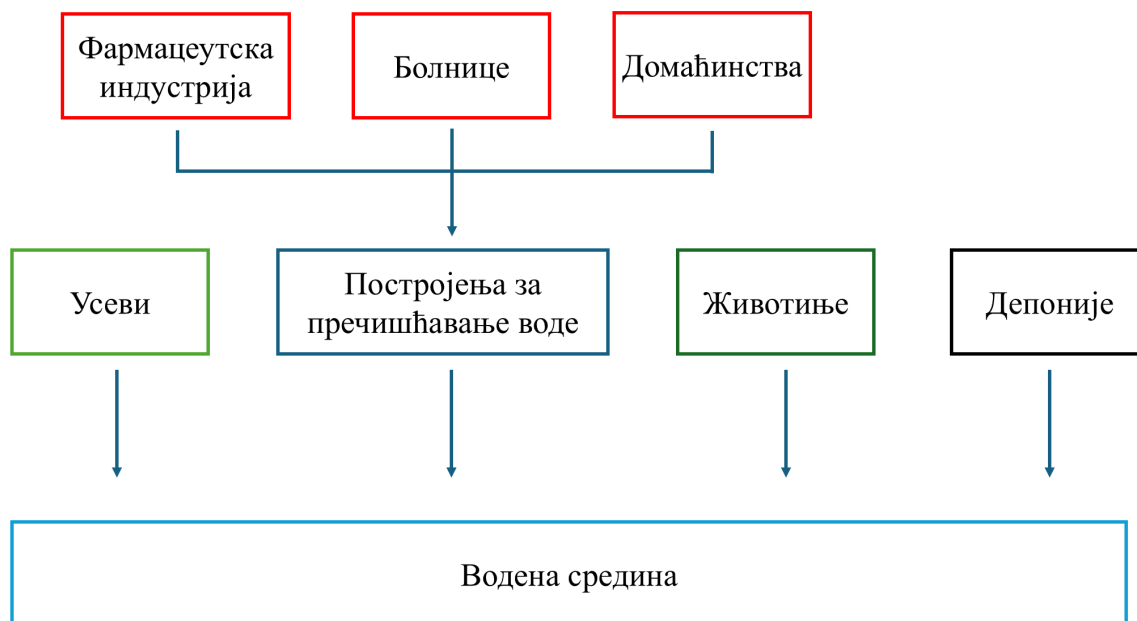
Ово је, према доступним литературним подацима, прва студија која се бави теоријским предвиђањем фотокаталитичке активности материјала за деградацију органских супстанци на основу реактивности површине према хидроксил-радикалу.

Докторска дисертација подељена је у неколико поглавља. Теоријски део чине основна објашњења која се тичу опасности од загађења антибиотцима и набројане су најзаступљеније методе њиховог уклањања. Дат је преглед основних принципа фотокатализе, преглед примена титан(IV)-оксида у фотокатализи и најважнијих метода синтезе. У наставку су описане поставке примењених техника за карактеризацију материјала. На крају теоријског дела, обрађени су основни принципи теорије функционала густине, технички детаљи везани за практично спровођење прорачуна, и преглед литературе који покрива примену DFT прорачуна у фотокатализи. Експериментални део покрива процедуре синтезе материјала, експерименталне услове карактеризације и праћења деградације, експерименталне параметре од значаја за морфо-структуралну карактеризацију каталитичких материјала и праћење деградације путем сваке од примењених техника. На крају експерименталног дела дати су детаљи прорачуна везани за DFT модел. Део који се односи на резултате и дискусију подељен је на три целине. Прва целина је везана за DFT прорачуне, овде су дискутовани резултати скрининга енергије адхезије *d*-метала на моделу (001) површине титан(IV)-оксида и приказан је одабир сета *d*-метала за експерименталну припрему модификованих катализатора. На крају, дефинисани су, израчунати и проверени каталитички дескриптори на основу којих је конструисан предиктивни модел реактивности. У другој целини представљени су резултати морфо-структуралне анализе синтетисаних катализатора. Трећа целина обухвата експериментална мерења ефикасности и брзине процеса деградације, резултате детекције производа деградације и испитивања механизма процеса, као и поређење добијених резултата са доступном литературом. У закључном делу представљен је резиме основних тврдњи које се темеље на добијеним резултатима и постављеним циљевима истраживања.

2. Теоријски део

2.1. Антибиотици и ципрофлоксацин, утицај на животну средину

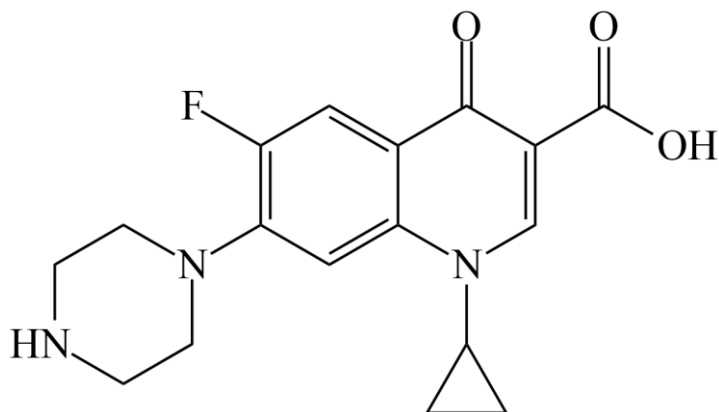
Животна средина је изложена прекомерној количини загађујућих супстанци због раста становништва, индустријализације и људских активности. У води су детектоване многобројне органске загађујуће супстанце, укључујући органске боје, пестициде, инсектициде, пластификаторе, фармацеутске производе и производе за личну негу и ендокрине дисрупторе [6–13]. Употреба лекова за лечење људи и животиња је све већа [1, 14]. Једни од најчешће конзумираних фармацеутских производа су антибиотици због њихове ефикасности у борби против болести узрокованих бактеријама [1, 15, 16]. Начини на које антибиотици могу доспети у водену средину (слика 1) су испуштањем отпадних вода из индустријске производње антибиотика, домаћинства, фарми и болница. Такође, киша и снег испирају антибиотике са депонија, њива и усева у водено станиште [1, 14, 17]. Иако је концентрација антибиотика пронађених у водама релативно ниска, у распону од микрограма до нанограма по литру [12, 18, 19], постоји забринутост да ће како популација расте, потрошња антибиотика расти и акумулирати се, што потенцијално доводи до отпорности бактерија и повећања штетних утицаја на здравље људи и животиња [1, 3, 10, 13, 14, 20]. Доступни подаци говоре да се годишња потрошња антибиотика креће од 100 000 до 200 000 тона. Између 2000. и 2015. године употреба антибиотика порасла је за 65%, а очекује се да ће премашити 200% до 2030. године [3, 21]. Неки од најчешће детектованих и најзаступљенијих антибиотика у води су сулфаметоксазол, триметоприм и ципрофлоксацин [1, 3, 22, 23].



Слика 1. Пuteви доспећа антибиотика у водену средину (Приказано на основу података из [1, 17]).

Кенион (енг. *Kenyon*) је спровео истраживање и поредио узорке са више од 1000 локација на 258 светских река у 104 земље и резултати показују да је концентрација ципрофлоксацина премашила предложену безбедну границу од $60 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ [24] на 64 локације од свих узоркованих локација [25]. Постоји неколико разлога због којих је ципрофлоксацин (CIP, слика 2) присутан у воденим срединама и природи уопште. Прво, постројења за пречишћавање отпадних вода нису погодна за потпуно уклањање антибиотика [26]. Затим, ципрофлоксацин (табела 1) је синтетички дериват флуорохинолона, а та једињења су стабилна, што их чини тежим за разлагање [3]. На крају, али не и најмање важно, ципрофлоксацин је широко коришћен лек који може да лечи разне заразне болести. Ципрофлоксацин има

антибактеријско дејство широког спектра [2], укључујући и грам-позитивне и грам-негативне бактерије, јер блокира синтезу ДНК бактерија интеракцијом са бактеријском ДНК гиразом, ензимом који је кључан за репликацију хромозома бактерија [27].



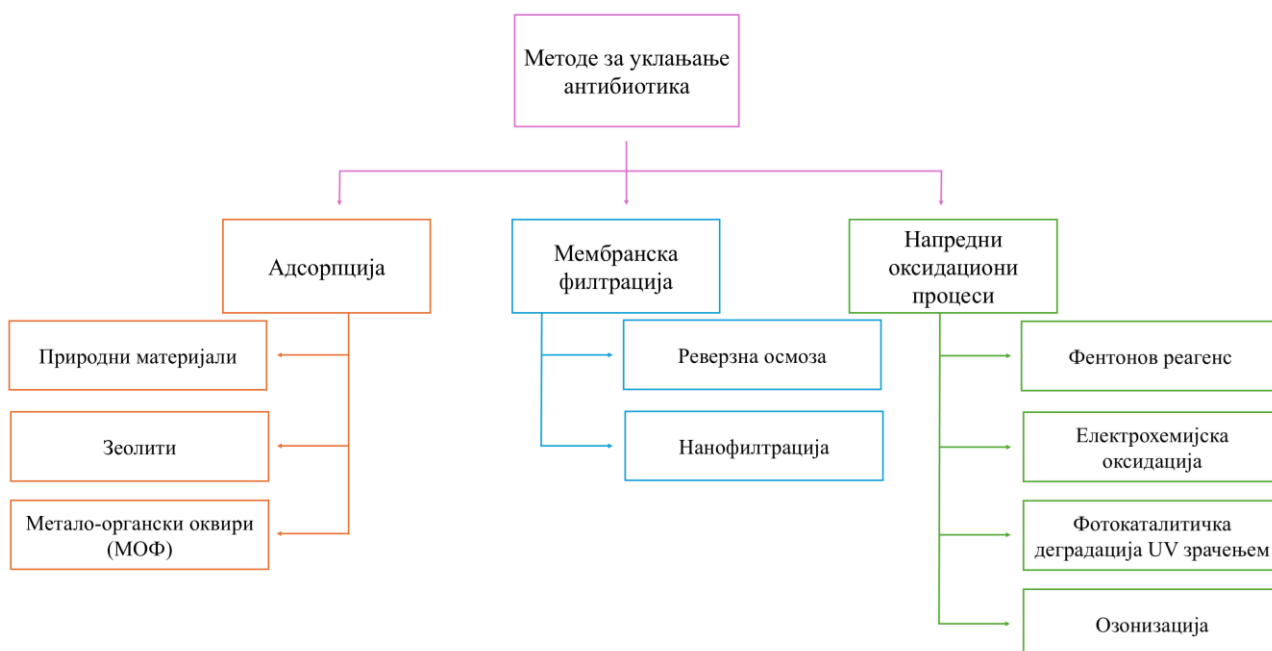
Слика 2. Структура ципрофлоксацина.

Табела 1. Физичко-хемијска својства ЦР и концентрације откривене у површинским водама широм света.

Антибиотик	Ципрофлоксацин
IUPAC-ов назив	1-циклопропил-6-флуоро-4-оксо-7-(пиперазин-1-ил)-хинолин-3-карбоксилна киселина
Класа	Флуорокинолони
Молекулска формула	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Моларна маса ($g \cdot mol^{-1}$)	331,34
pK_{a1} , pK_{a2}	5,76; 8,68
Растворљивост у води ($g \cdot L^{-1}$) [27]	30
Просечна детектована концентрација ($\mu g \cdot L^{-1}$) [1]	18,99
Максимална детектована концентрација ($\mu g \cdot L^{-1}$) [1]	6500

2.2. Методе за уклањање антибиотика

Загађење водене средине антибиотицима постаје глобална забринутост, али на срећу, постоји тенденција успостављања нових метода које могу бити ефикасне у уклањању антибиотика из околине. Међу доступним методама су адсорпција, мембранска филтрација, озон, ултразвучно зрачење и чврсти полимери, као и њихове комбинације [28, 29]. Неке од најчешће описаних и најистраженијих метода (слика 3) за уклањање ципрофлоксацина из водене средине су напредни оксидациони процеси (енг. АОР - *advanced oxidation processes*) и адсорпција [1, 30]. Постоји велики број научних радова који укључују оксидацију ципрофлоксацина управо путем напредних оксидационих процеса - озонизацијом [31–34], електрохемијском оксидацијом [35–38], оксидацијом Фентоновим реагенсом [39–41] и фотокаталитичком деградацијом уз помоћ UV светлости користећи различите полупроводничке и наноматеријале [29, 42–44].



Слика 3. Методе за уклањање антибиотика (Приказано на основу података из [45]).

2.2.1. Адсорпција

Адсорпција представља процес везивања јона или молекула на површини неког материјала. Овај процес код пречишћавања воде подразумева промену фазе, односно, везивање супстанци из течне фазе за чврсту фазу [1, 46–49]. Неки од најчешће коришћених адсорбентата су глина и минерали, метални оксиди, полимери, нанокмозити, угљеничне наноцевии, активни угаљ и биоугаљ [1, 47, 49]. Предности коришћења адсорпције за уклањање антибиотика су пре свега, висока ефикасност уклањања, једноставност за извођење, брзина и широка доступност адсорпционих материјала. Међутим, адсорбенте који се користе, тешко је регенерисати, а тај процес је често скуп и енергетски захтеван. Капацитет адсорбента опада са бројем циклуса употребе и регенерације. Још један недостатак, посебно за адсорпцију антибиотика јесте, што је ово недеструктивна метода и антибиотици се у активном облику сакупљају, што ствара додатни проблем њиховог даљег одлагања [1, 49, 50]. Најчешће испитивани адсорбент за антибиотике јесте активни угаљ. Активни угаљ је доста јефтин адсорбент, има одличну структуру пора, а његова својства се могу побољшати модификацијом на различите физичке и хемијске начине. Модификацијом активног угља, могу се додати различите функционалне групе, које се налазе на површини и могу да интерагују са антибиотикима и физички и хемијски, што повећава ефикасност адсорпције [51, 52]. Такође, метални органски оквири или МОФ-ови (енг. MOF - *Metal organic frameworks*) су се показали као добри адсорбенти. За адсорпцију антибиотика први пут су коришћени зеолит имидазолат МОФ-ови, 2015. године [53]. МОФ-ови су кристални материјали, који имају мрежасту структуру изграђену од металних јона или металних кластера и органских лиганата. Имају велику површину и одличну структуру пора, што им пружа велику број адсорпционих места [54].

2.2.2. Мембранска филтрација

Мембранска филтрација представља физички процес одвајања једињења од смеше, тако што постоји физичка баријера тј. мембрана која онемогућава пролазак честица већих димензија од димензија пора мембране. Раздвајање антибиотика је могуће само применом нанопилтрације и реверзне осмозе које се врше под притиском. Хидростатички притисак који делује кроз полупропусну мембрану назива се трансмембрански притисак, који је покретачка снага раздвајања и има кључну улогу код раздвајања. Величина пора код реверзне осмозе и

нанофилтрације је мала, стога се примењује већи притисак како би се превазишао отпор, али се зато могу раздвојити мали молекули или јони [1, 55–59]. Главна разлика између реверзне осмозе и нанофилтрације је у величини пора, тј. величини честица које се заджавају на мембрани, а даље све друге разлике (табела 2) у својствима проистичу управо из ове разлике у величини пора наведених мембрана – радни притисак, врста честица које се могу раздвојити и њихове моларне масе [55].

Табела 2. Приказ разлика између мембрана код нанофилтрације и реверзне осмозе [55].

	Величине честица (μm)	Моларна маса ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Врсте честица	Притисак (bar)
Нанофилтрација	0,001 – 0,01	100 – 1000	Јони и молекули	5 – 70
Реверзна осмоза	0,0001 – 0,001	100	Јони	10 – 100

Предности коришћења мембранске филтрације су висока ефикасност уклањања антибиотика, брзина и једноставност извођења ове методе, без употребе додатних хемикалија. Међутим, ова метода није економски исплатива, јер је висока цена рада и одржавања, јер се мембране прљају. Такође, мембранска филтрација није погодна за пречишћавање већих запремина воде, а попут адсорпције, није деструктивна метода, те се и овде јавља проблем одлагања антибиотика након филтрације [1, 56, 59, 60].

2.2.3. Напредни оксидациони процеси

Напредни оксидациони процеси заснивају се на ефикасној оксидацији органских супстанци помоћу високо реактивних кисеоничних врста (енг. ROS - *reactive oxygen species*), као што су хидроксилни ($\text{OH}\cdot$), супероксидни ($\text{O}_2^{\cdot-}$) и хидропероксилни ($\text{HO}_2^{\cdot-}$) радикали [1, 34, 61, 62]. Оно што карактерише напредне оксидационе процесе јесте да је могуће за кратко време постићи потпуну минерализацију органских загађујућих супстанци, не укључују додатне хемикалије, те је ова метода еколошки прихватљива, безбедна и одржива. Још једна предност ових процеса јесте та да имају и дезинфекциона својства. С друге стране, неки од недостатака ових метода јесу високи трошкови, али и нежељени производи оксидације који су у неким случајевима више токсични од полазних загађујућих супстанци [1, 61–64]. Напредни оксидациони процеси показују обећавајуће резултате за уклањање антибиотика и дају велики потенцијал за ширу примену у будућности.

2.2.3.1. Озонизација

Озон је јако оксидационо средство, које може да реагује са органским загађујућим супстанцама на два начина, директно и индиректно. Директна озонизација се одвија у киселим условима, при чему је ова реакција јако спора и селективна, јер озон фаворизује реакције са јонским и дисосованим облицима органских загађујућих супстанци, а не са неутралним облицима. С друге стране, индиректна реакција се одиграва у базним условима и подразумева стварање хидроксилног радикала [64–67]. Литературни подаци показују, да се комбиновањем озона са другим оксидационим средствима или UV зрачењем, поспешује стварање хидроксилног радикала и тиме се побољшава оксидација органских загађујућих супстанци. На пример, пероксон је комбинација озона са водоник-пероксидом, а често се комбинују и пероксон и UV зрачење [31–34, 61, 62, 65, 67]. Предности коришћења озонизације у деградацији антибиотика је што се озон ствара у самој реакцији (*in situ*) и што нема производње отпада. Недостаци коришћења овог процеса су високи трошкови и потрошња енергије, ограниченост минерализације и могућост да су нуспроизводи токсичнији од самог антибиотика [1, 68].

2.2.3.2. Фентонов реагенс

Оксидација помоћу Фентоновог реагенса је један од најстаријих напредних оксидационих процеса примењених за пречишћавање воде. Хомогени Фентонов реагенс се састоји од Fe^{2+} јона као катализатора и водоник-пероксида који производи хидроксилне радикале, који даље оксидују органске загађујуће супстанце [39–41, 61, 62, 69]. Предности оксидације органских загађујућих супстанци Фентоновим реагенсом јесу што је ова метода брза, једноставна за извођење и сигурна, јер гвожђе нема негативних утицаја на животну средину. С друге стране, ограничење овог процеса је што се оксидација одиграва само у киселој средини на рН вредностима од 2,5 до 4, јер оба јона гвожђа теже да реагују са хидроксидом што негативно утиче на процес. Даље, тешко је обновити Fe^{2+} јоне из Fe^{3+} , јер је реакција редукције изузетно спора. У току самог процеса ствара се муљ од гвожђа, јер је за процес потребна велика количина соли гвожђа и пероксида, те се ствара секундарни отпад [1, 39, 62, 70]. Проблем стварања муља у реакцији може да се превазиђе коришћењем хетерогеног Фентоновог реагенса код ког је гвожђе је у чврстом елементарном стању (Fe^0) или у облику оксида као што су хематит и магнетит, или је имобилизовано унутар неког носача као што су глина, активни угаљ, зеолит или наночестицама SiO_2 типа SBA-15 (енг. SBA-15 - *Santa Barbara Amorphous Silica*) [39, 70]. Још једна од предности Фентоновог реагенса јесте што се може комбиновати са другим напредним оксидационим методама електрохемијском и/или фотокаталитичком оксидацијом [61].

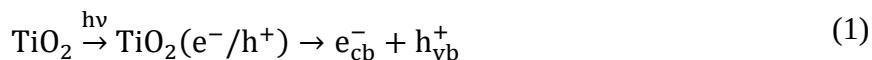
2.2.3.3. Електрохемијска оксидација

Електрохемијска оксидација загађујућих супстанци може се спровести на два начина – директно и индиректно. Код директне електрохемијске оксидације, деградација се врши преносом наелектрисања, оксидацијом антибиотика на аноди. Док се код индиректне електрохемијске оксидације, оксидација загађујућих супстанци врши преко хидроксилног радикала или других реактивних кисеоничних врста, које настају оксидацијом воде или електролита из раствора [71–76]. Предности коришћења електрохемијске оксидације за деградацију антибиотика у води јесу једноставност у извођењу и ефикасност. Погодна је метода за пречишћавање отпадних вода код којих је висока концентрација фармацеутских производа, при чему нису потребне додатне хемикалије и нема стварања секундарног отпада, као код адсорпције или мембранске филтрације. С друге стране, ова метода је скупа, а саме електроде имају мали радни век и губе ефикасност услед таложења материјала. Ограниченост примене је на воде са малим протоком које су високо проводљиве, јер у супротном, потребно је додати електролит [1, 74, 77, 78]. Анодни материјали и електроде које су се показале ефикасне за оксидацију фармацеутских производа су: графитна, платинска, легуре на бази оксида титана, иридијума и олова, бором допирани дијамант [1, 71, 74, 76].

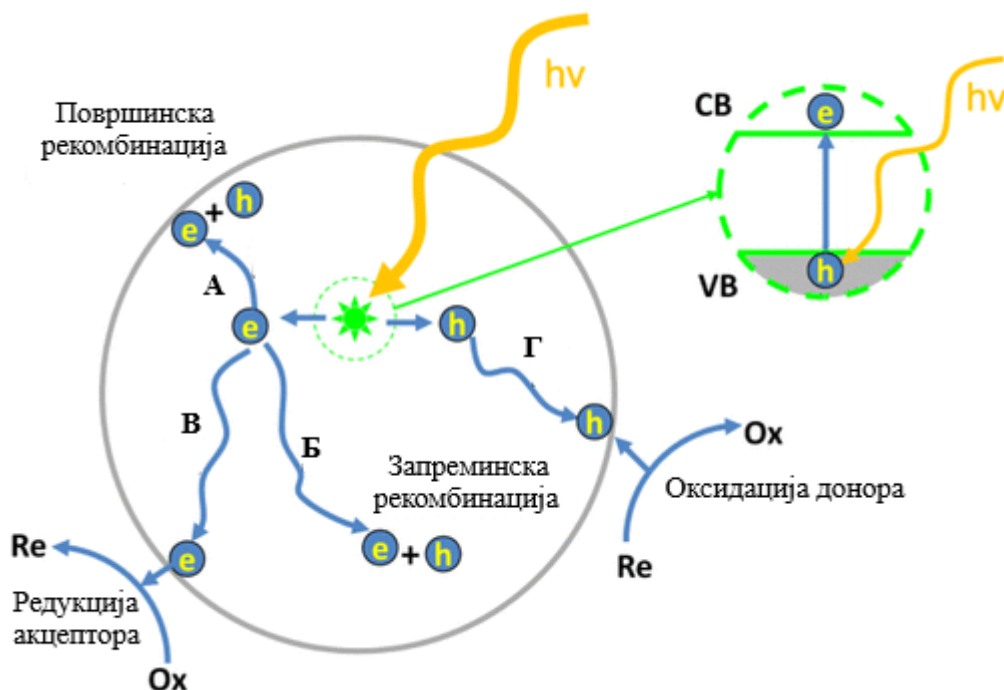
2.2.3.4. Фотокаталитичка деградација UV зрачењем

Фотокаталитичка деградација заснована на UV зрачењу је добро успостављена метода за уклањање и превођење органских загађујућих супстанци и неорганских једињења у мање штетне супстанце. Такође, показала је обећавајуће резултате у деградацији антибиотика [4]. Почетак фотокаталитичке деградације датира из 1972. године, када су Фуџишима (енг. *Fujishima*) и Хонда (енг. *Honda*) открили феномен фотокаталитичке разградње воде на водоник и кисеоник под дејством UV зрачења на TiO_2 електроди [79]. Од тог открића, хетерогена фотокатализа је постала предмет растућег интересовања због могућности примене полупроводничких прахова и танких филмова у конверзији светлосне енергије у хемијску и електричну енергију [80]. Процес хетерогене фотокатализе заснива се на озрачивању катализатора, који је обично полупроводник. Под утицајем светлости, полупроводник се фотоекситује, што доводи до формирања електрон-донорских места, која имају редукциона својства и електрон-акцепторских места са оксидационим својствима. Полупроводници могу

деловати као фотоактиватори за редокс процесе изазване светлошћу, захваљујући њиховој електронској структури, која се састоји од попуњене валентне зоне (енг. VB - *Valence Band*) и празне проводне зоне (енг. CB - *Conduction Band*), раздвојених енергетском баријером, познатим као забрањена зона (енг. BG - *Band Gap*) [81]. Када је полупроводник, на пример титан(IV)-оксид (једначина (1)), изложен зрачењу чија енергија ($h\nu$) одговара енергији забрањене зоне (E_{bg}), долази до побуђивања електрона (e_{cb}^-) из валентне зоне у проводну, при чему остаје позитивна шупљина (h_{vb}^+):

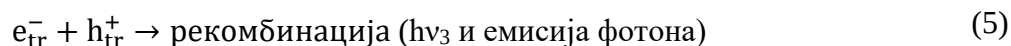
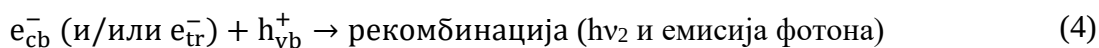
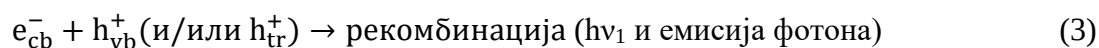


Настали електрони и шупљине имају неколико могућих путева. Они могу да се рекомбинују на површини полупроводника (слика 4А) или у његовој запремини (слика 4Б), при чему се енергија ослобађа у облику топлоте. Такође, електрон и шупљина могу мигрирати до површине полупроводника. На површини, електрони могу да се предају акцепторима електрона, изазивајући њихову редукцију (слика 4В), док шупљине могу примати електроне од донорских врста, чиме се врши оксидација (слика 4Г). Поред тога, електрони и шупљине могу бити заробљени (енг. *tr - trapped*) у метастабилним стањима, било у запремини или на површини полупроводника.



Слика 4. Шематски приказ реакционих путева побуђених електрона и шупљина (Приказано на основу података из [82]).

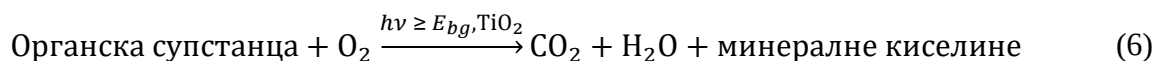
Процеси приказани на слици 4. могу се представити следећим једначинама (2-5):



Индекси енергије светлости ($h\nu_x$) сугеришу да сваки процес емитује светлост одређене таласне дужине [83]. Места заробљавања могу утицати на раздвајање или рекомбинацију носилаца наелектрисања, у зависности од тога да ли делују на једног или оба носиоца. Ако су ова места заробљавања превише дубока, вероватноћа да носилац напусти место је изузетно мала, што представља губитак за фотокаталитички процес [81]. Постоје неслагања око природе могућих места заробљавања за фотогенерисане електроне и шупљине у TiO_2 . Ова места могу бити различита у запремини у односу на површину полупроводника. Према већини аутора, Ti^{4+} служи као место заробљавања за електроне, формирајући поларонско стање Ti^{3+} . Ваканције кисеоника се такође помињу као могућа места заробљавања, где неки извори тврде да служе за заробљавање шупљина, иако је познато да обично привлаче електроне. Уопштено, дефектна места функционишу као место за заробљавање носилаца наелектрисања, али истовремено могу представљати и центре рекомбинације [83].

Време живота носилаца наелектрисања у TiO_2 праховима одређивано је безконтактним мерењем пролазне фотопроводљивости. Код анатаса је примећено споро опадање пролазне фотострује, што се потиче од заробљавања шупљина на површини праха. Овај процес доводи до смањења брзине рекомбинације између електрона и шупљина [84]. Са термодинамичке тачке гледишта, неопходно је да редокс потенцијал акцептора буде испод, тј. позитивнији од потенцијала доњег дела проводне зоне полупроводника. Такође, редокс потенцијал донора мора бити изнад, тј. негативнији од потенцијала горњег дела валентне зоне да би електрон могао бити пренет у слободну шупљину [85]. Код фотокатализатора, редокс својства се одређују електронским прелазима унутар енергетских зона полупроводника. Електрони који се налазе у проводној зони имају висок редукциони потенцијал, што значи да су способни за учешће у редукционим реакцијама. Са друге стране, шупљине које настају у валентној зони поседују оксидациони потенцијал, омогућавајући оксидационе реакције. Да би редокс реакције биле могуће на површини фотокатализатора, редокс потенцијал адсорбованих редокс парова мора бити унутар забрањене зоне полупроводника. Ова забрањена зона је област енергетских разлика између врха валентне зоне и дна проводне зоне, и она одређује ефикасност фотокаталитичког процеса. Фотокаталитичка активност зависи од усклађености енергетских нивоа фотокатализатора са потенцијалима реактанта, чиме се осигурава да су реакције редукције и оксидације могуће и енергетски одрживе [86, 87].

Потпуна оксидација органских загађујућих супстанци у присуству кисеоника се одиграва према следећој једначини (6):



Минералне киселине настају ако су у органској загађујућој супстанци присутни хетероатоми као што су сумпор, азот и хлор. Овај каталитички процес је термодинамички спонтан, а енергија фотона се не троши директно на саму реакцију, већ служи искључиво за активацију катализатора [86, 88]. Општи механизам хетерогене фотокатализе (слика 5), предложили су Хофман и сарадници [89], 1995. године и састоји се из неколико процеса. У једначинама процеса механизма $> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ представља примарно хидратисану површину титан(IV)-оксида, док је $\{> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^\bullet\}^+$ површински заробљена шупљина валентне зоне, односно површински везан хидроксилни радикал. $\{> \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ представља површински заробљени електрон проводне зоне. Red је донор електрона, тј. редукционо средство, а Ox је акцептор електрона, тј. оксидационо средство:

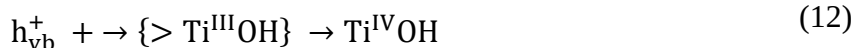
1. Генерисање носилаца наелектрисања (једначина (7)):



2. Заробљавање носилаца наелектрисања (једначине (8-10)):



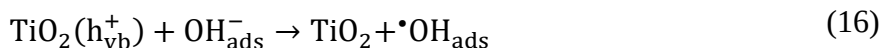
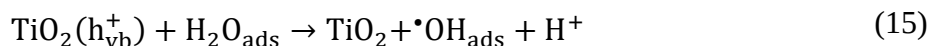
3. Рекомбинација носилаца наелектрисања (једначине (11-12)):



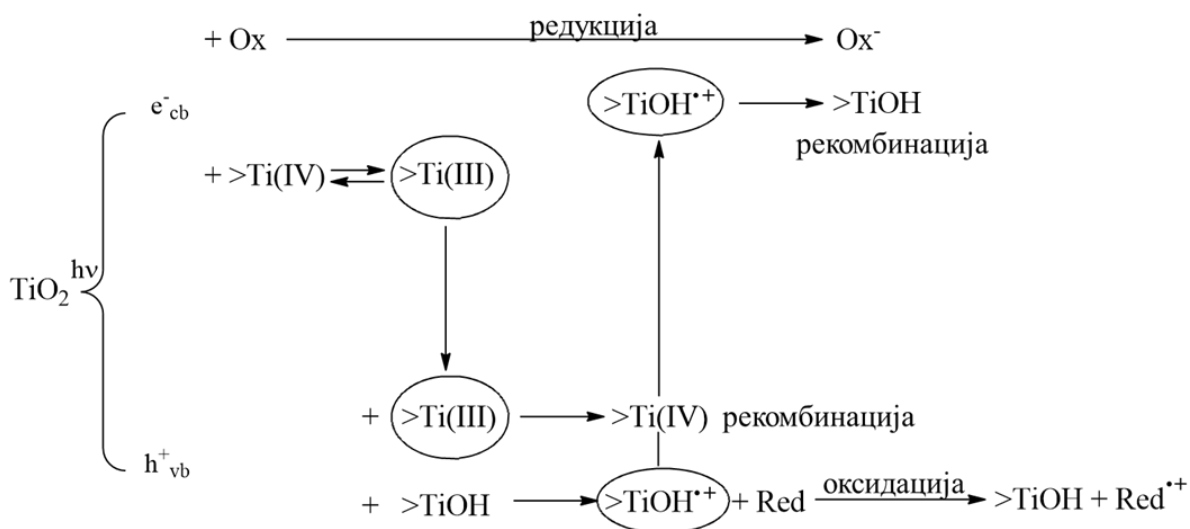
4. Трансфер наелектрисања на граничној површини (једначине (13-14)):



Хидроксилни радикали настају на површини титан(IV)-оксида, услед реакције шупљина у валентној зони (h_{vb}^+) са адсорбованом водом, хидроксилним или површинским титанолним групама ($>TiOH$) из једначине (8). Настали хидроксилни радикали су веома јака оксидациона средства (једначине (15-16)) [86, 90]:



Претпоставка механизма фотокаталитичке деградације је да се обе реакције, оксидација и редукција, симултано одвијају на површини титан(IV)-оксида. У супротном, долазило би до нагомилавања наелектрисања. Литературни подаци показују да се електрон преноси до кисеоника, који се понаша као оксидационо средство, односно акцептор електрона. Овај корак је одговоран за брзину реакције [91].



Слика 5. Приказ процеса фотокаталитичке деградације (Приказано на основу података из [89]).

Главне предности фотокатализе су ниска цена и уштеда енергије, јер се може изводити на собној температури и притиску, а притом се користи атмосферски кисеоник за оксидацију. Такође, могуће је након оксидације одвојити катализатор и поново га користити. Фотокаталитичка деградација је једноставана за руковање, веома ефикасана метода и

еколошки прихватљив процес, јер не захтева додатне хемикалије [1, 4, 10, 92, 93]. Међутим, постоје неки недостаци коришћења фотокатализе у садашњости. Упркос високој ефикасности, погодна је само за употребу на лабораторијском нивоу, индустријска употреба се не препоручује. Ограничено коришћење видљиве светлости због малог удела *UV* области, само 3-4%, брза рекомбинација наелектрисања, ограничена способност фотогенерисаних електрона и шупљина да мигрирају. Такође, треба узети у обзир и токсичност нуспроизвода [1, 94, 95]. Надамо се да ће брз напредак у развоју нових материјала помоћи у превазилажењу ових потешкоћа. Досадашња истраживања су показала да су полупроводници попут оксида метала (TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnO , Ag_3O_4 , Nb_2O_5 , CeO_2 , MoO_3 , ZrO_2), металних сулфида (ZnS , CdS), као и материјала на бази угљеника ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), перспективни фотокатализатори [1, 10, 42, 92, 93, 96, 97]. Међутим, сулфиди метала нису довољно стабилни за катализу у воденим срединама, јер подлежу фотоанодној корозији, а поред тога су и токсични, док оксиди гвожђа подлежу фотокатодној корозији. Иако би ZnO , са истом вредношћу забрањене зоне као TiO_2 , могао бити разматран као алтернатива, његова нестабилност у води доводи до формирања цинк-хидроксида на површини. Остали полупроводници апсорбују веће делове сунчевог спектра у поређењу са TiO_2 и могу формирати хемијски активне интермедијере на својој површини, али нажалост, такви катализатори се деградирају током поновљених каталитичких циклуса у хетерогеној фотокатализи [98].

2.3. Титан(IV)-оксид у фотокатализи

Откриће титана започето је 1791. године, када је Вилијам Грегор, корнволски свештеник и хемичар аматер, испитао песак из локалне реке Хелфорд. Помоћу магнета је издвојио црну супстанцу (данас познату као илменит) из које је третирањем хлороводоничном киселином уклонио гвожђе. Остаци, који су се тешко растварали у концентрованој сумпорној киселини, били су нечисти оксид новог елемента, а Грегор је наставио да открива реакције које су постале основа за производњу готово целокупног TiO_2 до 1960. године. Четири године касније, немачки хемичар Клапрот независно је открио тај исти оксид (или "земљу") у узорку руде која је сада позната као рутил и назвао је елемент титан по Титанима, који су у грчкој митологији били деца Неба и Земље, осуђена да живе међу скривеним ватрама земље. Изузетно је распрострањен елемент на Земљи, девети по реду, а два његова најзначајнија минерала су илменит (FeTiO_3) и рутил (TiO_2) [99]. Титан припада групи прелазних метала и има електронску конфигурацију $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, што указује на могућност формирања једињења са оксидационим бројевима +2, +3 и +4. Оксидациони број +2 је најмање стабилан и постоји само у чврстом агрегатном стању у облику оксида и халогенида. У води се брзо оксидује до +3, које је добро редукционо средство. Оксидациони број +4 је најстабилнији и његова једињења су претежно ковалентног карактера. Елементарни титан се тешко добија, јер на високим температурама лако реагује са угљеником, азотом и кисеоником. Добија се металотермијском редукцијом титан(IV)-хлорида, а као полазне сировине се користе рутил или илменит, који се загревају на $900\text{ }^\circ\text{C}$ у струји хлора (једначина (17)):



Титан(IV)-хлорид се одваја од смеше угљеник(II)-оксида и угљеник(IV)-оксида хлађењем. Добијени титан(IV)-хлорид (температура кључања $136\text{ }^\circ\text{C}$) се даље може пречистити фракционом дестилацијом. Потом се гасовити титан(IV)-хлорид редукује растопљеним магнезијумом у вишку, при атмосферском притиску, на температури од $800\text{ }^\circ\text{C}$, у струји аргона (једначина (18)):



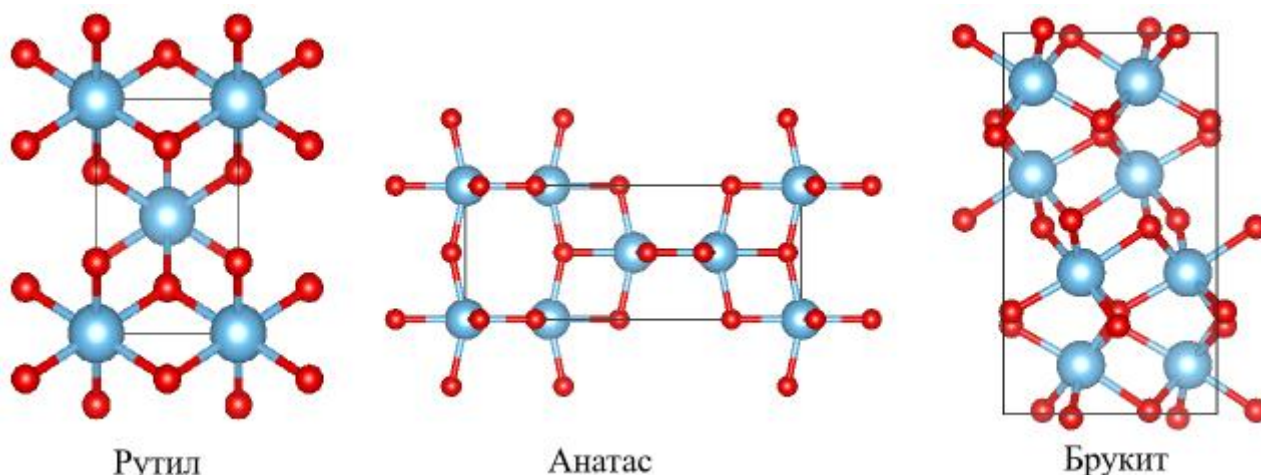
Магнезијум се додаје у вишку да би се спречила реакција добијеног титана са титан(IV)-хлоридом, које могу довести до формирања нижих хлорида титана (једначина (19-20)):



Охлађена смеша се даље уклања из реактора, магнезијум и магнезијум-хлорид се одвајају испирањем разблаженим киселинама или дестилацијом у високом вакууму. Овај процес датира још из 1932. године када се редукција вршила калцијумом, а од 1940. године се користи магнезијум, а могуће је користити и натријум [99, 100]. Титан поседује механичка својства слична челику, али је његова производња знатно захтевнија. Предност титана је отпорност на корозију и растварање у базама, а раствара се у флуороводоничној киселини и врућим киселинама.

Као што је већ наведено, најстабилнија једињења титана су оксидационог броја +4, а његов оксид има широку примену. Титан(IV)-оксид има изузетно висок индекс преламања (2,54–2,75 на 550 nm) и због тога се користи у производњи антирефлексних превлака за силицијумске соларне ћелије, као и за превлаке у разним оптичким уређајима. Примењује се и као сензор гасова, укључујући водоник, кисеоник, угљеник(II)-оксид, метанол и етанол, јер његова електрична проводност зависи од концентрације гасова на његовој површини [101–107]. Његова релативно висока диелектрична константа ($\epsilon_{\text{рутил}} > 100$) омогућава примену у производњи кондензатора. Осим тога, TiO_2 се користи и у литијумским батеријама, где се доказао као изврстан материјал за аноде. TiO_2 је отпоран на корозију, нетоксичан, хемијски инертан и биокompatibilан - не изазива токсичне, инфламаторне или имуне реакције у организму. Цена његове производње је релативно ниска, а додатна предност је могућност коришћења природног сунчевог светла у блиској UV области, што га чини применљивим у бројним индустријским областима. Користи се као бели пигмент у бојама, пластици, прехранбеној индустрији, производњи папира. Користи се још у медицини, као биоматеријал, у фармацији и козметици као заштита од сунца [86, 108, 109].

Титан(IV)-оксид у природи постоји у четири различита облика: анатас, рутил, брукит и TiO_2 (B). Од њих, TiO_2 (B) је најмање заступљен и најмање проучаван. Анатас и рутил имају тетрагоналну кристалну структуру, брукит је ромбичан (слика 6), док TiO_2 (B) поседује моноклиничну структуру [110]. Рутил је термодинамички најстабилнији облик и одликује се изузетним физичким и хемијским својствима. Анатас и брукит су стабилани на нижим температурама, док на вишим прелазе у рутил. Површинска енергија анатаса је нижа у поређењу са рутилом, што га чини стабилнијом фазом код мањих честица. Када се величина честица повећа, утицај површинске енергије постаје занемарљив, па рутил преузима доминацију као стабилнија фаза. На тај начин, анатас је најстабилнији код честица мањих од 11 nm, брукит је стабилнији у опсегу 11-35 nm, док рутил постаје најстабилнији за честице веће од 35 nm [111].



Слика 6. Кристални облици титан(IV)-оксида. Код боја: Ti - плава и O - црвена.

Кристална структура анатаса и рутила, као две полиморфне форме титан-диоксида, одликује се тетрагоналним јединичним ћелијама у којима се јони титана налазе у угловима и центру ћелије, док јони кисеоника формирају октаедар око централног титана. У анатасу и рутилу октаедар представља основни координациони полигон, где је сваки јон титана окружен са шест јона кисеоника (TiO_6). Јони кисеоника у овом октаедру налазе се на различитим удаљеностима од централног јона титана: четири су удаљена 0,188 nm, а два 0,197 nm. Осим тога, међусобна растојања кисеоника и њихова геометријска расподела формирају правилну структуру унутар ћелије. Код рутила, сваки октаедар је повезан са десет суседних октаедара тако што деле углове, док код анатаса сваки октаедар долази у контакт са осам других, при чему деле ивице. Због тога је анатасова структура компактнија. Дужине веза Ti-O такође варирају: у рутилу се крећу од 0,195 до 0,198 nm, а у анатасу од 0,194 до 0,197 nm. Разлике у угловима веза O-Ti-O између ова два облика утичу на њихова хемијска и физичка својства. Брукит, трећа полиморфна форма, такође поседује октаедре TiO_6 , али његова структура је специфична и различита од анатаса и рутила. Анатасова и рутилова структура, упркос заједничкој основи, показују значајне разлике у начину повезивања октаедара и геометријским детаљима, што резултује различитим својствима ових материјала [112].

Фазна трансформација између анатаса и рутила представља један од највише проучаваних процеса у материјалима на бази титан-диоксида. Иако је анатас термодинамички мање стабилан од рутила, он се лакше формира на нижим температурама, обично испод 600 °C. Из тог разлога, анатас поседује већу специфичну површину и више активних центара који су погодни за адсорпцију и катализу. Енталпија ове трансформације је релативно ниска, што омогућава да анатас буде кинетички стабилан на собној температури. Међутим, изнад 600 °C трансформација постаје све израженија, а њена брзина расте како се температура приближава 800 °C, изнад које рутил постаје стабилнија фаза. На температуру трансформације утичу бројни фактори, укључујући концентрацију дефеката у кристалној решетки и на површини, присуство нечистоћа или допаната, величину честица и примену високих притисака. Мање честице, због веће површинске енергије и напрезања, показују убрзану трансформацију у рутил. Што се тиче другог полиморфа, трансформација брукита у рутил одиграва се на температурама изнад 650 °C [86, 113, 114].

У фотокаталитичким применама често се користе и анатас и рутил, а њихова фотокаталитичка својства се често упоређују. Такође, смеша анатасне и рутилне форме користе се ради постизања бољих фотокаталитичких перформанси [115, 116]. Титан(IV)-оксид је један од највише истраживаних фотокатализатора који се користи за разградњу многих органских супстанци као што су боје [117], фармацеутски производи укључујући лекове [1], суплементи и козметички производи [118], феноли [119], поли(алкил)акрилати који нису биоразградиви полимери, а тешко се и рециклирају [120], па чак и за фотокаталитичку

инактивацију микроорганизама [121, 122]. Разлози за широку употребу титан(IV)-оксида су одлична оптичка и електронска својства, висока хемијска и биолошка стабилност, ниска цена и доступност, нетоксичност, отпорност на корозију и погодан је и са аспекта екологије, не утиче негативно на животну средину [1, 93]. Међутим, поред свих наведених предности које фаворизују титан(IV)-оксид, постоје и неки недостаци коришћења овог катализатора у фотодеградацији, као што су велика забрањена зона и минимално коришћење UV области из сунчеве светлости [93, 94, 123, 124]. Недавна експериментална и теоријска истраживања су спроведена да би се побољшала активација видљиве светлости, ефикасност и фотоселективност титан(IV)-оксида. Неке експерименталне стратегије, које се користе да би се постигао овај циљ, су допирање елемената, у комбинацији са другим полупроводницима, синтеза наноструктура са одређеним морфологијама, на пример (001) анатаса TiO_2 који је високо фотокаталитички активан, затим површинска сензибилизација ради побољшања оптичких својстава коришћењем органских боја, металних наноструктура или металних комплекса и других [94, 97, 125, 126]. Допирањем TiO_2 металним јонима повећава се степен искоришћења видљиве светлости за раздвајање наелектрисања, тиме што се забрањена зона смањује, а самим тим повећава се и фотокаталитичка активност. У досадашњим истраживањима, за допирање титан(IV)-оксида су коришћени различити јони прелазних метала (V, Ni, Cu, Mn, Zr, Fe, Cr, Mo, Co, Nb, W и Zn), племенитих метала (Ru, Pd, Pt, Au и Ag), ретких земаља (Ce, Er, Ho, Gd, Tb, Nd, Yb, Sm, La, Eu и Y) и *p*-метали (Ga, In, Al и Sn) [1, 10, 29, 92–94, 127, 128]. Наноматеријали TiO_2 допирани неметалима се такође синтетишу коришћењем допаната као што су C, N, I, P, B и S. Резултати показују да допирање TiO_2 са неметалом утиче на валентну зону стварањем новог нивоа валентне зоне са горње стране, што доводи до смањења забрањене зоне. Неметалима допирани TiO_2 , у поређењу са чистим титан(IV)-оксидом, има већу површину и мању кристалну величину [1, 10, 29, 93, 94, 129]. Поред модификације TiO_2 металним јонима, истраживања такође показују, да танак слој племенитих метала (Au, Ag, Pt и Pd) на површини TiO_2 може да побољша фотокаталитичка својства и ефикасност фотодеградације [5, 130–133]. За сада постоји знатно мањи број студија о металној декорацији титан(IV)-оксидом, у поређењу са истраживањима допирања металним јонима. Декорација металима може помоћи у спречавању рекомбинације фотогенерисаних парова електрон-шупљина. Досадашња истраживања су показала да атоми метала на површини TiO_2 делују као резервоари електрона за хватање фотогенерисаних електрона и то може значајно продужити животни век парова електрон-шупљина и повећати фотокаталитичку ефикасност TiO_2 [5].

2.4. Синтеза катализатора

У контексту синтезе титан(IV)-оксидних фотокатализатора, данас се најчешће примењују различите хемијске методе као што су сол-гел, (ко)преципитација, хидротермална и солвотермална синтеза, сонохемијска синтеза и хемијско таложење паре. Ове методе су веома популарне због своје једноставности, брзине, енергетске исплативости и еколошке прихватљивости, јер не производе токсичне отпадне супстанце, што их чини погодним за примене у индустрији и истраживачким радовима [134–137].

Сол-гел метода је једна од најпопуларнијих и најчешће примењиваних техника за синтезу титан(IV)-оксида, јер се одликује неким кључним предностима, као што су једноставност, брзина процеса и ниске оперативне температуре. Ова метода омогућава добијање хомогених материјала на молекулском нивоу, са контролисаном морфологијом и високом чистоћом, што је чини погодном за различите примене у науци и индустрији. Титан(IV)-оксид се добија из прекурсора као што су метални оксиди, органометали, као што су алкоксиди титана, или соли метала, који пролазе кроз процес солидификације из раствора. Процес се обично састоји од три главне фазе: хидролиза, полимеризација и на крају сушење и калцинација добијеног гела. Током хидролизе, прекиди у вези са металним јонима и водом доводе до стварања хидроксидних једињења, која касније полимеризују, формирајући мрежу

гела. Сушење гела затим води до добијања чврсте супстанце, која се подвргава калцинацији на температурама у опсегу од 450 до 850 °C [134, 136–138]. Ова калцинација резултује трансформацијом анатасног облика титан(IV)-оксида у рутилни облик [113, 114, 139, 140].

(Ко)преципитација је хемијска метода која се заснива на растворљивости титанових соли као што су хлориди, нитрати, сулфати, оксисулфати и друге. У овој методи, након што се титанове соли растворе, додаје се база, као што су натријум-хидроксид или амонијак, која изазива таложење металног хидроксида. У следећем кораку, соли које потичу од додате базе се пажљиво испирају, филтрирају и након тога се врши калцинација добијеног талогa на високој температури, чиме се добија метални оксид [134, 136]. Ова метода има неколико значајних предности, као што су способност добијања хомогених и ситних честица, што је резултат спорог и контролисаног процеса таложења. Такође, метод је једноставан за руковање, брз и економски исплатив, што га чини атрактивним избором за различите индустријске и лабораторијске апликације. Због своје једноставности и ефикасности, (ко)преципитација се широко користи за синтезу металних оксида, укључујући титан(IV)-оксид [141–143].

Хидротермална метода је синтетички процес који користи воду као медијум у ком се одвија синтеза. Ова метода се спроводи у аутоклаву, где се пажљиво контролишу високи притисак и температура, што омогућава постизање високих чистоћа и ситних честица као крајњег производа. Хидротермални процес је веома једноставан и брз, али захтева прецизну контролу услова, што омогућава добијање различитих облика наночестица. Поред ових предности, ова метода је веома флексибилна, јер се променом услова могу добити наночестице различитих величина и морфологија. Међутим, због употребе високих температура и притисака, процес захтева одговарајуће безбедносне мере и специјализовану опрему, чиме се повећава сложеност њене примене. Упркос овим захтевима, хидротермална метода је веома популарна због своје ефикасности и способности да производи наноматеријале високе чистоће и контролисаних својстава [134, 136, 138, 144–146].

Солвотермална метода је развијена као модификација хидротермалне методе, али уместо воде користе се органски или неводени растварачи. Реакциони услови овог процеса зависе од одабраног растварача, нарочито од његове температуре кључања, што омогућава стварање контролисаних услова за синтезу финих честица са специфичним својствима. Солвотермални процес пружа већу флексибилност у избору растварача, што може довести до различитих морфологија и структура наночестица, као и боље контроле над величином и расподелом честица. Ова метода се широко користи због своје ефикасности у добијању материјала са прецизно дефинисаним особинама [134, 146–148].

Сонохемијска метода је једна од најстаријих метода за синтезу фотокатализатора, а у последњих неколико деценија је значајно унапређена и примењена за синтезу различитих фотокатализатора. Ова метода се заснива на ултразвучном иницирању хемијских реакција, где ултразвучни таласи генеришу високе температуре и притиске локализоване у микроскопским мехурићима који се стварају у течности. Ови мехурићи се касније распадају, изазивајући интензивно мешање и хемијске реакције које доводе до формирања фотокатализатора. Предности сонохемијске методе укључују ниске трошкове, једноставност у примени, као и способност да се добију високи приноси фотокатализатора са уједначеном морфологијом и добром кристалном структуром. Такође, ова метода је брза и лако контролисана, што омогућава прецизно подешавање услова синтезе и добијање жељених карактеристика фотокатализатора. Упркос својим предностима, она захтева адекватну опрему за генерисање ултразвучних таласа, али се и даље сматра једном од најефикаснијих метода за синтезу фотокатализатора [149–152].

Хемијско таложење паре је процес у коме гасовита или испарљива супстанца носи прекурсор и таложи га на површини под контролисаним условима, као што су висок вакуум,

температура и притисак. За ову методу синтезе, прекурсори морају имати неке важне карактеристике као што су висока испарљивост, висока чистоћа и термичка стабилност. Ова метода се користи за добијање фотокатализатора високе чистоће, који су обично у облику танких филмова или нанослојева. Једна од главних предности ове методе је да омогућава добијање материјала високе чистоће и прецизно контролисаних својстава, али истовремено ова метода захтева скупу опрему и посебне услове за извођење синтезе. Због ових фактора, хемијско таложење паре може бити економски изазовно, али остаје једна од ефикасних техника за производњу фотокатализатора са специфичним својствима [153–156].

2.5. Карактеризација фотокатализатора и детекција производа деградације антибиотика

Физичка својства супстанце и њене промене су дубоко условљене њеном структуром, која укључује распоред атома, молекула, као и врсту и природу веза између њих. Ова структура има кључну улогу у одређивању својстава као што су електричне, оптичке, механичке, термалне и хемијске карактеристике материјала. Међутим, с обзиром на сложеност материјала и варијабилност њихових својстава у зависности од спољашњих фактора као што су температура, притисак и околина, ниједна појединачна експериментална метода не може пружити потпуну и свеобухватну слику о структури супстанце. Да би се добио тачан увид у структуру и својства материјала, неопходно је применити комбинацију различитих експерименталних техника. Сваки од ових истраживачких алата даје одређене информације о различитим аспектима структуре материјала. На пример, рендгенска дифракција може пружити информације о кристалној структури и растојању између атома, док се технологије као што су спектроскопија и микроскопија користе за анализу хемијских веза, електронске структуре или морфологије на нанометарском нивоу. Такође, методе као што су електронска и атомска микроскопија омогућавају истраживање материјала на нивоу појединачних атома и молекула, што може открити сакривене детаље који нису видљиви стандардним методама. Комбинацијом више техника добија се дубљи увид у механизме који стоје иза својстава материјала, што омогућава боље предвиђање њиховог понашања и примену у различитим индустријама. Због ових разлога, мултидисциплинарни приступ и интеграција различитих аналитичких метода постаје кључни за дубље разумевање својстава материјала и њихових могућих апликација [157].

2.5.1. Дифракција рендгенских зрака на праху (XRPD)

Дифракција рендгенских зрака на праху (енг. XRPD - *X-Ray Powder Diffraction*) је недеструктивна и веома прецизна метода која се широко примењује за анализу и карактеризацију различитих материјала, укључујући наноматеријале, што је чини једном од најпознатијих и најпоузданијих техника у материјалним наукама. XRPD метода се заснива на принципу дифракције рендгенских зрака од атома, јона или молекула који чине кристалну решетку прашкастих узорака. Метода се заснива на Браговом закону [158], који подразумева да је конструктивна интерференција дифрактованих зрака (дифракциони пик) под датим упадним углом условљена растојањем између кристалних равни, односно структурним својствима материјала. Ова метода омогућава истраживање структурних својстава органских и неорганских супстанци, а једна од њених најзначајнијих предности је способност да пружи детаљније информације о кристалном уређењу материјала, чиме се може одредити која кристална фаза је присутна у узорку. XRPD такође игра важну улогу у анализи чистоће узорака, као и у утврђивању величине кристалита, што је кључно за разумевање својстава као што су механичка чврстоћа и електронска својства материјала. Штавише, XRPD метода је веома економична и не захтева велике количине материјала за анализу, јер је довољно само 2 до 20 mg узорка, што чини ову технику идеалном за рад са ретким или скупим материјалима. Поред тога, XRPD је недеструктивна, што омогућава поновљене анализе истог

узорка без губитка података или оштећења материјала. XRPD се такође користи за праћење структурних промена које настају током различитих процеса, као што су термичке промене, хемијске реакције или интеракције са спољашњим факторима, што је чини изузетно важном у динамичким студијама и развоју нових материјала. Због своје прецизности и могућности добијања широког спектра информација, XRPD остаје кључна техника у различитим областима истраживања, као што су наука о материјалима, хемија, физика и нанотехнологија [157, 159–163].

2.5.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM - EDS)

Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (енг. SEM-EDS - *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) представља напредну експерименталну методу која омогућава детаљну анализу и морфолошку карактеризацију површина како органских тако и неорганских материјала [164–168]. Ова метода је веома цењена у области науке о материјалима, нанотехнологији, као и у многим другим научним дисциплинама због своје високе резолуције и способности да пружи изузетно прецизне информације о структури и саставу материјала на микро- и нано-скали. Принцип карактеризације материјала уз помоћ SEM-EDS заснива се на интеракцији узорка са високоенергетским електронским снопом. Када електрони улазе у узорак, долази до различитих врста интеракција, као што су раштркавање (дисперзија) и апсорпција, што доводи до емисије рендгенских зрака. Ови рендгенски зраци имају карактеристичну енергију која је специфична за елемент са којим су електрони интераговали, што омогућава квалитативно одређивање хемијског састава узорка. Једна од највећих предности SEM-EDS методе је способност да омогући идентификацију елемената који чине материјал, али и да пружи увид у њихову расподелу на површини узорка. Ово се постиже стварањем елементарних мапа, које представљају визуелне приказе расподеле одређених елемената у узорку. Ова могућност је веома корисна за анализу хетерогених материјала, као и за испитивање структура на микро- и нивоима, као што су површинске одлике, агрегација честица, слојеви и наноматеријали. Осим тога, SEM-EDS метода омогућава истовремено снимање високе резолуције слике микроструктуре узорка и детекцију елемената у широком распону концентрација, од неколико атома до већих количина, што је чини изузетно корисном у науци о материјалима, електроници, биомедицинским истраживањима и индустријским применама. Често се користи за истраживање различитих нано-структура, као што су наночестице, нановлакна, а и за анализу модификација површине и стварања нових материјала у индустријским процесима. Поред тога, SEM-EDS методологија је флексибилна и може се примењивати на различите врсте материјала, од метала и керамике до полимерних и биолошких материјала, што је чини једном од најпопуларнијих и најпрактичнијих техника у истраживању и развоју нових технологија у области дизајна материјала [164–171].

2.5.3. Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме

Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (енг. ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) представља напредну аналитичку технику која се широко примењује за квантитативно и квалитативно одређивање елемената у различитим узорцима. Основни принцип ове методе заснован је на генерисању плазме високе температуре у јаком магнетном пољу, уз помоћ индукционог калема и радиофреквентног зрачења, која побуђује атоме и јоне из узорка. Након побуђивања, ови атоми и јони враћају се на основно стање емитујући електромагнетно зрачење на специфичним таласним дужинама, карактеристичним за сваки елемент. Једна од кључних предности ICP-OES методе је изузетно висока осетљивост, што омогућава детекцију чак и врло ниских концентрација елемената, па и у траговима, што је од велике важности у анализи материјала, посебно у индустрији, екологији и биомедицинским истраживањима. Поред осетљивости, ова техника омогућава

истовремену анализу великог броја елемената, што значајно убрзава процес карактеризације узорака и чини је ефикасном и економичном. Метода је посебно корисна за анализу узорака различите природе, укључујући течности, чврсте материјале и чак гасове након одговарајуће припреме. Често се користи за анализу тешких метала, есенцијалних минерала, трагове контаминаната, као и за контролу квалитета у индустрији. Још једна важна предност је релативно кратко време анализе. За разлику од других техника, ICP-OES омогућава брзо добијање података, што је изузетно корисно у ситуацијама када је потребна анализа великог броја узорака у кратком временском периоду. Упркос својим бројним предностима, ова техника захтева пажљиву припрему узорака, оптималну контролу параметара за генерисање плазме и система за увођење узорака, као и избор одговарајућих таласних дужина и коришћење одговарајућих стандардних раствора за детекцију и калибрацију. Улагање у сложену опрему и обуку особља такође представља значајан фактор за имплементацију ове методе, али њене предности у погледу тачности, брзине и осетљивости оправдавају ове захтеве [172–176].

2.5.4. UV-Vis спектрометрија

UV-Vis спектрометрија је аналитичка метода која се широко користи за анализу органских и неорганских супстанци, заснована на интеракцији једињења са светлошћу у ултраљубичастом и видљивом делу спектра. Ова техника се примењује за одређивање концентрације супстанци, као и за анализу њиховог састава, захваљујући способности хромофора у узорцима да апсорбују светлост одређених таласних дужина. Процес подразумева мерење апсорпције светлости која пролази кроз узорак, што даје информације о структури и својствима анализираних молекула. Једна од најзначајнијих предности UV-Vis спектрометрије је њена једноставност, ефикасност и брзина, што је чини погодном за анализу великог броја узорака у кратком временском периоду. Осим тога, ова метода је економична, јер захтева минималну количину хемикалија и релативно једноставну опрему. Њена недеструктивна природа омогућава да узорци остану нетакнути након анализе, чиме се осигурава њихова употреба у даљим експериментима. Ипак, UV-Vis спектрометрија има одређена ограничења. Присуство чврстих честица или мехурића у раствору може довести до расипања светлости и грешака у мерењу. Поред тога, тачност резултата зависи од исправности селектора таласних дужина и подешавања инструмента. У неким случајевима, метода је мање селективна, нарочито када компоненте у смеси имају слична апсорпциона својства. Утицај растварача на спектралне карактеристике такође захтева пажљив избор и контролу експерименталних услова. UV-Vis спектрометрија, упркос одређеним ограничењима, представља моћну и свестрану технику за анализу различитих типова узорака, пружајући драгоцене информације које се могу применити у широком спектру истраживања и индустријских примена [177–180].

2.5.5. Анализа укупног органског угљеника

Анализа укупног органског угљеника (енг. TOC - *Total Organic Carbon*) је аналитичка метода која се користи за процену садржаја органског угљеника у различитим узорцима, као што су вода, земљиште и отпадне воде. Ова метода је постала стандардан алат за праћење квалитета воде и контролу њене контаминације органским супстанцама од 1960-их година. Принцип рада TOC анализе подразумева оксидацију органских једињења која су присутна у узорку до угљеник(IV)-оксида, који се затим мери на детектору. Тиме се добија увид у количину укупног угљеника, што омогућава брзу и ефикасну процену квалитета воде. Једна од главних предности TOC анализе је што она даје резултате у реалном времену, чиме омогућава брзо праћење органског садржаја у води. Ова техника је изузетно корисна за утврђивање укупне количине органског угљеника који може представљати контаминацију или еутрофикацију водних система. Методом TOC може се проценити општа контаминација воде и њен квалитет у односу на присуство органских материја које могу имати токсичне ефекте на

екосистеме. Међутим, једно од ограничења ТОС анализе је то што не разликује различите врсте органских једињења у узорку. Ово значи да ова метода не пружа детаљан увид у специфичну природу органских загађујућих супстанци, већ само даје укупну количину угљеника. Такође, метод захтева редовно одржавање и калибрацију опреме како би се осигурала тачност мерења, а почетни трошкови за набавку апарата могу бити значајни. Неспецифичност угљеник(IV)-оксида као циљаног анализата узрокује велику осетљивост на спољне факторе. Иако ова метода има своја ограничења, она остаје једна од најважнијих у праћењу квалитета воде и одређивању нивоа органских загађивача, посебно у индустријским и еколошким истраживањима [181, 182].

2.5.6. LC-MS/MS анализа

Течна хроматографија спрегнута са тандем масеном спектрометријом (енг. LC-MS/MS – *Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry*) је једна од најмоћнијих аналитичких техника која се широко користи за квантитативно и квалитативно одређивање антибиотика и њихових метаболита у различитим узорцима, као што су биолошки материјали, вода и земљиште. Принцип рада ове методе заснива се на два главна корака: прво, компоненте у узорку се раздвајају помоћу течне хроматографије, где се користе стационарна и мобилна фаза, чиме се обезбеђује раздвајање једињења на основу њихове хемијске структуре и физичких својстава. Након раздвајања, свако једињење улази у масени спектрометар, где се јонизује, а затим идентификује и квантификује према маси и односу масе и наелектрисања. Највеће предности LC-MS/MS методе су велика осетљивост и селективност, што омогућава анализу и најмањих концентрација супстанци, укључујући трагове антибиотика и њихових метаболита. Осим тога, ова техника омогућава истовремену анализу више различитих компоненти у једном анализираном узорку, чинећи је веома ефикасном за комплексне анализе које укључују широк спектар различитих хемикалија. Пружа високу прецизност и тачност, што је чини идеалним алатом за анализу лекова и њихових метаболита, посебно у фармацеутским и токсиколошким истраживањима. Међутим, LC-MS/MS има и своје недостатке. Високи трошкови опреме и одржавања чине ову методу скупом за мање лабораторије. Такође, припрема узорака може бити сложена и временски захтевна, што може представљати изазов у пракси. Присуство ометајућих супстанци у узорку, као што су други хемијски састојци или нечистоће, може такође довести до потенцијалних нетачности резултата, што захтева пажљиву оптимизацију метода и контролу квалитета у току анализе. Ова метода се широко користи у различитим областима, као што су анализа квалитета воде, испитивање лекова и њихових метаболита у биолошким узорцима, као и за истраживање контаминације околине и здравствених ризика [183–186].

2.6. Теорија функционала густине

Упркос развоју нових наноматеријала, осетљивијих метода и техника карактеризације, постоје својства система која су недоступна експерименталном испитивању – било услед неподобности доступних техника за испитивање циљаних својстава материјала, или недоступности и компликованости за рад потребних хемикалија. Системско разумевање везе структуре и перформанси материјала, које укључује познавање фундаменталних електронских својстава и механистичких законитости, представља основ за све предиктивне моделе, и својеврстан је изазов у истраживању. За превазилажење овог изазова, *in silico* методе, теоријска и рачунарска проучавања својстава (нано)материјала, од изузетног су значаја, јер омогућавају поуздане симулације својстава и понашања наноматеријала [187].

2.6.1. Увод у DFT и историјски развој

Квантна хемија користи једначине стања, међу којима је најпознатија Шредингерова једначина, за описивање вишечестичних система, укључујући кристале, течности, молекуле

или појединачог атома. У свом временски независном облику, она има релативно једноставан математички израз и омогућава израчунавање енергетских вредности и таласних функција система (једначина (21)). Решавањем Шредингерове једначине добијају се кључне информације о електронској структури и физичко-хемијским својствима супстанци, што је неопходно за описивање материјала у нормалним условима. Овај приступ пружа дубљи увид у енергетска стања и интеракције унутар датог система [188, 189].

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (21)$$

$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i, \dots)$ је вишечестична таласна функција која представља решење Шредингерове једначине зависно од простора ($\mathbf{r}_i$) и спина (σ) за дати Хамилтонијанов оператор $\hat{H}$, а E је укупна енергија система. Хамилтонијан који се састоји од језгара M и N електрона, може се представити изразом (једначина (22)):

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (22)$$

У овом изразу, M_A представља масу A -тог језгра, док Z_A означава наелектрисање истог језгра. Растојање између i -те и j -те честице означено је као $r_{i,j}$, док је R_{AB} растојање између A -тог и B -тог језгра. Прва два члана у једначини описују кинетичке енергије језгара и електрона, док преостала три члана представљају интеракције у систему: привлачну интеракцију између језгара и електрона, као и одбојне интеракције електрон-електрон и језгро-језгро [190]. Овако дефинисан Хамилтонијан може се значајно поједноставити применом Борн-Опенхајмерове (енг. *Born-Oppenheimer*) апроксимације, која претпоставља да је маса електрона занемарљива у односу на масу језгра. Ова апроксимација заснива се на чињеници да су језгра знатно масивнија од електрона (маса протона је приближно 2000 пута већа од масе електрона), што резултује много споријим кретањем језгара у односу на електроне. Као последица тога, електрони се могу разматрати као да се крећу у електричном пољу фиксних језгара, што омогућава да се кретање језгара занемари у многим случајевима где је примарни циљ електронска структура [191]. На основу наведене апроксимације, Хамилтонијан се може представити следећом једначином (једначина (23)):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{i,j}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,A} \frac{Z_k e^2}{r_{i,A}} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ej} \quad (23)$$

У овом изразу m представља масу електрона, $\hbar = h/2\pi$, ϵ_0 диелектричну константу, док је $r_{i,A}$ растојање између i -те честице и j -тог језгра. Потом, Хамилтонијан је изражен збиром енергетских доприноса: T оператор кинетичке енергије електрона, V_{ee} оператор потенцијалне енергије интеракције између електрона, док V_{ej} представља оператор потенцијалне енергије интеракције електрона са пољем језгара, односно са спољашњим пољем [192].

Аналитичко решавање Шредингерове једначине за реалне системе је немогуће, због чега су развијене различите апроксимационе методе. Једна од ових метода заснована је на варијационом принципу, који се ослања на чињеницу да свака приближна вредност таласне функције ψ има енергију E која је увек већа од енергије основног стања E_0 , што значи да представља горњу границу. Другим речима, минимизацијом функционала $E(\psi)$ у односу на све дозвољене N -електронске таласне функције добија се таласна функција основног стања ψ_0 и одговарајућа енергија основног стања E_0 . У случају система са N електрона и фиксним положајем језгара (на потенцијалу V_{ext}), варијациони принцип пружа начин за одређивање таласне функције и енергије основног стања [190]. Енергија основног стања представља функционал потенцијала V_{ext} и зависи од броја електрона N (једначина (24)):

$$E_0 = E(N, V_{\text{ext}}) \quad (24)$$

Једна од првих и најједноставнијих апроксимација у квантној механици за решавање Шредингерове једначине за системе са више електрона јесте Хартри-Фокова метода. Ову методу започео је Даглас Хартри 1920-их година, инспирисан радом Нилса Бора. Он је осмислио приступ заснован на самосагласном пољу за решавање једначина, касније познатих као Хартријеве једначине, у којима су непознати и потенцијали и таласне функције. Владимир Фок је указао на ограничења Хартријеве претпоставке о независности електрона која занемарује Паулијев принцип искључења, и проширио теорију укључивањем антисиметризације таласне функције (таласна функција која описује стање електрона мора бити антисиметрична, јер је електрон фермион – честица са две могуће вредности спинског броја). Након тога Хартри је развио практичнију методу, која се данас назива Хартри-Фокова теорија. Хартри-Фокова метода је заснована на првим принципима и не користи емпиријске параметре, а представља полазну тачку за развој сложенијих метода које укључују електронске корелације. У теорији Хартри-Фок таласна функција за N електрона се апроксимира пробном таласном функцијом, која је у облику Слејтерове детерминанте. Ова детерминанта осигурава антисиметризацију таласне функције, чиме се поштује Паулијев принцип искључења и фермионски карактер електрона. Варијациони принцип дефинише најбољи могући облик једноелектронских таласних функција, тако да минимизира енергију система. Примена овог принципа доводи до система од N спрегнутих диференцијалних једначина, познатих као Хартри-Фокове једначине. Како Фоков оператор зависи од облика једноелектронских таласних функција, једначине се решавају итеративно све док не постигну самосагласност. Време потребно за решавање Шредингерове једначине на основу Хартри-Фок теорије је пропорционално са N^7 , где је N број електрона у систему. Због ове високе сложености, метода је историјски била ограничена на једноставне системе, као што су мали молекули у гасовитом стању. С повећањем броја електрона у систему, решавање Шредингерове једначине постаје изузетно тешко или немогуће, што је главно ограничење Хартри-Фок методе. Хартри-Фок теорија је веома значајна, али није довољно прецизна за сложене системе, јер занемарује корелације између електрона [193–195].

Недуго након што је уведена Шредингерова једначина, 1927. године Томас и Ферми су предложили модел заснован на концепту хомогеног (униформног) електронског гаса заснован на кинетичкој енергији као функционалном изразу електронске густине. Томас-Ферми модел значајно поједностављује опис система са више електрона, смањењем броја просторних координата са $3N$ на 3. У овом моделу, централна променљива је електронска густина $n(\mathbf{r})$, која представља меру вероватноће проналажења електрона на одређеној позицији $\mathbf{r}$. Укупна енергија система се изражава као функционал електронске густине, што омогућава једноставно одређивање енергије интеракције електрона са језгром, као и међусобне интеракције електрона, јер су ови доприноси дефинисани спољашњим потенцијалом V_{ext} . Међутим, израз за кинетичку енергију представља главни изазов у овом приступу. Овај део функционала апроксимира се коришћењем функционала електронске густине за хомогени електронски гас. На крају, добија се израз (једначина (25)) за Томас-Ферми енергију као функцију електронске густине:

$$E_{\text{TF}}[n(\mathbf{r})] = C_f \int n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d^3\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}} d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (25)$$

У датој једначини први сабирак представља израз за кинетичку енергију, а друга два израза представљају потенцијалну енергију електрона у потенцијалу V_{ext} и енергију одбојних кулонских интеракција електрон-електрон, редом. У овом моделу, електрони нису подложни спољашњим силама и нема међусобних интеракција, а модел је тачан само у случају бесконачног наелектрисања језгра. Томас-Фермијев модел има историјски значај, јер се сматра једним од темеља савремене теорије функционала густине [196–199].

Теорија функционала густине (енг. DFT - *Density Functional Theory*) се користи за израчунавање електронске структуре вишеелектронских, вишеатомских и вишемолекулских система. Она омогућава одређивање укупне енергије реалних система као функционала електронске густине (функционал је функција чија је независно променљива такође функција, у овом случају електронска густина која зависи од просторне координате $\mathbf{r}$), код којих је решавање Шредингерове једначине таласне функције неизводљиво. Међутим, код DFT-а није позната прецизна функционална зависност енергије од густине електрона [188, 200]. Током година, теорија функционала густине постала је популаран и широко коришћен метод за одређивање електронских структура у бројним областима, од органске хемије до физике чврстог стања. Њена велика примена произлази из чињенице да ова метода нуди потпун квантномеханички третман система који обухватају неколико стотина или чак хиљада електрона, истовремено унапређујући наше фундаментално разумевање вишеатомских система ослањајући се на електронску густину – скаларно поље у тродимензионалном реалном простору [201].

Теорија функционала густине почива на концепту да се нерелативистички кулоновски системи разликују само у потенцијалу $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, што омогућава редукцију вишеелектронског проблема на једноелектронски модел. Ово се постиже увођењем електронске густине $n(\mathbf{r})$ као кључне величине, из које се изводе све остале физичке величине. DFT почива на две теореме које су поставили Хоенберг и Кон [202, 203]. Прва теорема гласи: „Основно стање нерелативистичког система са више електрона у спољашњем потенцијалу V_{ext} је јединствено одређено електронском густином $n(\mathbf{r})$ ” [204]. Електронска густина представља вероватноћу проналажења неког од N електрона у елементу запремине ($d\mathbf{r}$). Она се дефинише као интеграл квадрата модула таласне функције преко спинских (s_i) и просторних ($\mathbf{r}_i$) координата свих електрона, осим просторних координата једног електрона (једначина (26)):

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int ds_1 d\mathbf{r}_2 ds_2 \dots d\mathbf{r}_N ds_N |\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (26)$$

Адитивна константа у Хамилтонијану не мења својствене функције, али помера својствене енергије за вредност те константе. Као последица, свака опсервабла стационарног квантномеханичког система може се изразити као функционал густине наелектрисања у основном стању. Ова јединственост значи да дата електронска густина одређује спољашњи потенцијал и тиме Хамилтонијан система, што подразумева да електронска густина садржи сву информацију о основном стању система. Уз претпоставку фиксног броја електрона N , сложен проблем вишеелектронске таласне функције замењује се једноставнијим приступом који се ослања на електронску густину. На овај начин одређене су и кинетичка енергија електрона $T[n(\mathbf{r})]$, као и потенцијална енергија која укључује утицај спољашњег потенцијала и електрон-електрон интеракција - $V[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (једначина (27)):

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n] + T[n] + V_{\text{ee}}[n] \quad (27)$$

Груписање свих функционала сем V_{ex} даје (једначина(28)):

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n] + T[n] + V_{\text{ee}}[n] = V_{\text{ext}}[n] + F_{\text{HK}}[N] \quad (28)$$

F_{HK} функционал је универзални функционал чији тачан облик остаје непознат, а његово познавање би омогућило прецизно решавање Шредингерове једначине, независно од величине молекула. Са F_{HK} функционалом се са сигурношћу може изразити само класични кулонски део интеракције између електрона, $J[n]$, што омогућава добијање алтернативног облика за функционал енергије интеракције између електрона (једначина (29)):

$$E_{\text{ee}}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}} = J[n] + E_{\text{ncl}}[n] \quad (29)$$

Члан E_{ncl} обухвата све неklasичне доприносе енергији интеракције између електрона, укључујући самоинтеракцију, корелацију и измену. Разумевање $T[n]$ и $E_{\text{ncl}}[n]$ представља кључни изазов у даљем развоју теорије функционала густине.

Друга Хоенберг-Конова теорема гласи: „Могуће је дефинисати универзални функционал енергије $E[n]$ који зависи од електронске густине. Енергија основног стања и одговарајућа електронска густина одговарају минимуму тог функционала“. Ова теорема прецизније одређује функционал густине, укључујући пре свега варијациони принцип. На овај начин, било која пробна густина наелектрисања која задовољава одређене граничне услове и која је повезана са одређеним спољашњим потенцијалом представља горњу границу енергије основног стања E_0 . Треба имати на уму да је примена варијационог принципа ограничена пре свега на основно електронско стање и да се не може лако применити на побуђена стања [204].

Хоенберг-Конове теореме пружају чврст теоријски оквир за повезивање електронске густине са енергијом система, али је за практичну примену теорије функционала густине било неопходно развити методологију за прецизно описивање једноелектронских ефеката, што је довело до формулације Кон-Шамових једначина. Кон и Шам [205, 206] су 1965. године предложили израчунавање кинетичке енергије референтног система који се састоји од неинтерагујућих честица и има исту електронску густину као и реални систем. Како се овако добијена кинетичка енергија разликује од стварне кинетичке енергије система, уведен је и корекциони члан E_{xc} (једначина (30)):

$$E[n] = T_S[n] + J[n] + E_{\text{xc}}[n] + V_{\text{ext}}[n] \quad (30)$$

E_{xc} представља функционал корелације и измене, који обједињује све компоненте које није могуће експлицитно формулисати. Када се за преостале делове функционала дефинишу експлицитни облици, израз за $E[n]$ добија следећи облик (једначина (31 и 32)):

$$E[n] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[n] + \int V_{\text{ext}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} E[n] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi(r_1)|^2 |\psi(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi(r_2)|^2 dr_1 dr_2 + E_{\text{xc}}[n] \\ & - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\psi(r_1)|^2 dr_1 \end{aligned} \quad (32)$$

Да би се одредиле таласне функције орбитале у неинтерагујућем референтном систему, а да електронска густина одговара реалном, треба применити варијациони принцип. Другим речима, потребно је пронаћи скуп неинтерагујућих ортогоналних орбитала $\{\psi_i\}$ које доводе до минималне енергије. Добијене једначине представљају Кон-Шамове једначине (једначине (33 и 34)):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (33)$$

$$\int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \equiv V_S(\mathbf{r}_1) \quad (34)$$

Приказани скуп нелинеарних једначина своди проблем система интерагујућих електрона у спољашњем потенцијалу на еквивалентан проблем неинтерагујућих електрона у ефективном локалном потенцијалу (једначина (35)):

$$V_S(\mathbf{r}) = V + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (35)$$

У овом контексту, V_{XC} представља потенцијал корелације и измене који је извод функционала E_{XC} по електронској густини, односно $V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta n$. Како овај ефективни потенцијал зависи од електронске густине, Кон-Шамове једначине захтевају самосагласност, односно итеративно решавање. Функције ψ_i и њихове својствене енергије ϵ_i немају физички значај. Електронска густина основног стања добија се сабирањем електронских густина по орбитали ψ_i , чиме оне представљају практичан начин за добијање својстава основног стања. Уколико би V_{XC} , односно E_{XC} били познати, решавање Кон-Шамових једначина би дало тачну вредност.

Практична применљивост DFT-а у потпуности зависи од способности да се пронађе апроксимативни функционал за корелацију и измену V_{XC} који је универзалан, што значи да не зависи од конкретног система, а истовремено је једноставан и довољно тачан. Досадашњи приступи укључују:

- 1) функционале који користе само локалну електронску густину (енг. LDA - *Local Density Approximation*);
- 2) електронску густину и локални градијент густине (енг. GGA - *Generalized Gradient Approximation*);
- 3) мета-градијентска апроксимација са додатним параметрима (енг. Meta-GGA - *Meta Generalized Gradient Approximation*);
- 4) хибридни функционали, који користе LDA, GGA и тачну размену из Хартри-Фокве теорије (енг. *Hybrid Functionals*);
- 5) функционали који се користе за системе код којих је велика удаљеност међу атомима (енг. LC - *Long-range corrected*);
- 6) семи-емпиријски функционали.

LDA представља најранију историјску апроксимацију изменско-корелационог потенцијала и положила је темеље за касније развијене технике. Основна идеја коју су 1965. године предложили Кон и Шам је да се целокупан нехомогени електронски регион система дели на више малих региона, а да се сваки од тих малих региона апроксимира као хомогени електронски гас [198]. Функционал измене и корелације, E_{XC} , може се изразити на следећи начин (једначина (36)):

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (36)$$

У овом случају, E_{XC} , изменско-корелациона енергија по честици униформног електронског гаса чија је густина $n(\mathbf{r})$. LDA је веома успешна у одређивању дужина веза у молекулима, чврстим телима и другим квантним системима где је густина релативно равномерна, као и у израчунавању енергија јонизације, дисоцијације и кохезивне енергије. Међутим, у истраживањима својстава и енергија веза прелазних метала и система са јако неравномерном густином, LDA генерално не даје довољно тачне резултате [198, 207–209].

На темељима које је поставила LDA, Пердју (Perdew) и Ванг (Wang) су 1986. године предложили да, поред електронске густине, изменско-корелациона енергија система такође зависи од градијента густине $\nabla n(\mathbf{r})$. На основу ове теорије, функционал изменско-корелационе

енергије може се изразити као функција густине наелектрисања и њеног градијента (једначина (37)):

$$E_{XC}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int f(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta) dr \quad (37)$$

E_{XC}^{GGA} функција размене-корелације је прецизнија, јер узима у обзир не само локалну густину, већ и промену густине у околини. Постоји више различитих типова GGA функционала који се разликују у приступима за конструкцију E_{XC} функционала, као што су BLYP (име је добила по ауторима енг. *Becke, Lee, Yang, Parr*), PBE (име је добила по ауторима енг. *Perdew, Burke, Ernzerhof*) и PW91 (име је добила по ауторима енг. *Perdew-Wang 1991*). Главни правци у развоју функционала укључују све већи број корекција и параметризација, с циљем повећања тачности. GGA апроксимација се обично користи за испитивање површина и адсорпцију малих молекула на површинама [198]. Најчешће се користи PBE функционал у оквиру GGA, који постиже велику тачност, за многе хемијске реакције и ефикасно описује различите типове интеракција у системима, као што су ковалентне, јонске и металне везе, као и водоничне везе. Међутим, GGA-PBE има недостатак у томе што не узима у обзир дисперзионе интеракције. Уколико су те интеракције важне за систем који се истражује, потребно је користити функционале са корекцијама. Избор одговарајућег функционала је кључан за тачно описивање енергетике у ковалентним реакцијама [209].

Мета-GGA функционали настоје да побољшају тачност GGA функционала додавањем густине кинетичке енергије $\tau(r)$ као индикатора за једноелектронске области (једначина (38)):

$$E_{XC}^{meta-GGA} = \int f(n(r), \nabla n(r), \tau(r)) dr \quad (38)$$

где је густина кинетичке енергије дефинисана као следећи збир преко свих окупираних Кон-Шамових орбитала (једначина (39)):

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(r)|^2 \quad (39)$$

Ова промена омогућава мета-GGA функционала да тачније описују различите хемијске везе, као што су ковалентне, металне или слабе везе, у поређењу са LDA и GGA. Мета-GGA такође омогућава коришћење експанзија градијента изменско-корелационе енергије за споро варирајуће густине, што није могуће у GGA. Популарни мета-GGA функционали укључују TPSS (енг. *Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria*), M06-L (енг. *Minnesota 06-L*), revTPSS (енг. *Revised TPSS*) и SCAN (енг. *Strongly Constrained and Appropriately Normed*) [210–212].

Хибридни функционали уводе линеарну комбинацију тачне размене добијене из Хартри-Фок методе и део размене добијене из GGA (или другог функционала). Хибридни облици су се показали много бољим решењем од GGA или LDA у предвиђању енергетских својстава и геометрије молекула и материјала. Један од најпознатијих и највише коришћених хибридних функционала је B3LYP (енг. *Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr*) функционала, који користи следећу формулу (једначина (40)):

$$E_{XC}^{hybrid} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (40)$$

У овој формули, E_X^{HF} представља тачну Хартри-Фок размену, E_X^{DFT} размену израчунату DFT методом, E_C^{DFT} корелациону енергију из DFT методе, док је a параметар који одређује удео Хартри-Фок размене, који је обично 20-25%, тј. 0,2-0,25 [210, 213–215].

Корекција дугог домета (енг. LC - *Long-range corrected*) уведена је ради побољшања израчунавања интеракција на већим растојањима. Функционали засновани на локалној густини (LDA) и генерализованој градијентној апроксимацији (GGA) дизајнирани су да описују локалне доприносе. Међутим, они често недовољно узимају у обзир ефекте интеракција дугог домета, што може довести до прецењивања локалних и потцењивања нелокалних ефеката у одређеним случајевима. Године 1996. Савин је предложио приступ који побољшава LDA функционале додавањем корекција за далекододетне интеракције. Овај метод подразумева поделу електронских интеракција на краткододетне и дугододетне компоненте: краткододетне интеракције описују се LDA функционалом, док дугододетне укључују Хартри-Фоков разменски интеграл. Ова подела значајно побољшава тачност у моделовању великих и комплексних система. Године 2001. Иикура, Тсунедат, Ианаи и Хирао проширили су овај приступ на GGA функционале. Њихова метода је укључила додатне корекције за интеракције дугог домета, при чему је додат корекциони члан градијента у момент импулса. Ово је омогућило задржавање тачности у опису краткододетних доприноса, истовремено побољшавајући моделовање далекододетних интеракција. Током година развијено је више типова функционала са корекцијом дугог домета: CAM-B3LYP, LC- ω PBE, ω B97X, LC-PR и други. Корекција дугог домета налази широку примену у унапређењу тачности прорачуна енергије валентних орбитала, одређивању спектра електронских екситација и ван дер Валсових веза [216–219].

Семиемпиријске методе у рачунарској хемији представљају поједностављене верзије Хартри-Фок (HF) или теорије функционала густине (DFT), где се одређени електронски интегрални занемарују или апроксимирају. Увођењем параметара који се одређују на основу референтних прорачуна или прилагођавањем експерименталних података, ове методе омогућавају значајно брже прорачуне у поређењу са стандардним HF или DFT методама, али су спорије од молекулске механике. Због тога су семиемпиријске методе најприкладније за проучавање система који садрже велики број атома и који су превелики за *ab initio* и DFT методе, као и за проблеме где су динамички или ентропијски ефекти посебно важни. У овим случајевима грешке настале разматрањем веома ограниченог броја молекулских структура или занемаривањем ентропијских доприноса могу бити много веће од нетачности услед употребе семиемпиријских метода. Још једна област где су семиемпиријске методе погодне је анализа система за које поуздани модели молекулске механике нису лако доступни. Стога, чак и у ери брзог напретка *ab initio* метода, постоји значајно интересовање за даљи развој семиемпиријских метода. Пример за то је развој и примена методе теорије функционала густине са чврстим везама (енг. *Density Functional Tight Binding method*), али поред ове методе користе се још и MNDO (енг. *Modified Neglect of Diatomic Overlap*), AM1 (енг. *Austin Model 1*), PM3 (енг. *Parametric Method 3*), PM6 (енг. *Parametric Method 6*) и друге [220–223].

Теорија функционала густине представља моћан алат у истраживању и побољшању фотокаталитичких материјала, пружајући дубоко разумевање електронских својстава и механизма који стоје иза фотокаталитичких процеса. DFT омогућава анализу структурних и енергетских својстава, укључујући анализирање промена у електронској структури, структуру забрањене зоне, као и анализу енергија адсорпције, реакционих путева и баријера активације. Ова метода је корисна за објашњавање интеракција између фотокатализатора и реакционих врста, као и за разумевање процеса преноса наелектрисања, кретања електрона и шупљина на атомском нивоу. DFT такође пружа увиде у енергетски биланс и утицај дефеката у фотокаталитичким материјалима, као што су ваканције или допанти и разјашњава механизме фотокаталитичких реакција, укључујући међупроизоде, прелазна стања и реакционе путеве. Иако DFT нуди изузетне предности, његова примена може бити рачунарска захтевна, а тачност резултата зависи од избора разменско-корелационог функционала који може пропустити важне детаље електронских интеракција [187, 224]. Такође, као теорија основног стања чија је примена заснована на варијационом принципу, ДФТ може имати ограничену

применљивост у анализи стања изнад Фермијевог нивоа, што може доћи до изражаја у тумачењу својстава забрањене зоне полупроводника.

2.6.2. Детаљи DFT прорачуна

У претходном одељку приказан је значај и улога теорије функционала густине у предвиђању својстава наноматеријала за примену у фотокатализи. Поред избора адекватног функционала за симулацију, кључно је пажљиво и прецизно одредити низ параметара који утичу на тачност и поузданост резултата. Неке од специфичних ставки којима треба посветити пажњу у моделовању периодичних система, какав је модел површине полупроводника, укључују: оптималан одабир базног скупа, конфигурацију периодичних система, расподелу k -тачака у Брилуеновој зони, алгоритме релаксације и оптимизације структуре, као и укључивање U -корекција за боље описивање електронских корелација за d -метале. У наставку рада, сви ови параметри који су коришћени у симулацијама представљеним у овој дисертацији биће детаљно објашњени, уз образложење избора њихових вредности и њихове улоге у контексту проучаваних система. Овај део има за циљ да обезбеди јасну и систематску основу за разумевање приступа који су примењени током симулација, као и да омогући репродуктивност добијених резултата.

Периодични системи представљају материјале са структуром која се понавља у простору у једној, две или три димензије. Овај концепт је кључан за квантномеханичке симулације материјала, јер омогућава описивање сложених система кроз једноставније, репрезентативне јединичне ћелије које се транслационо понављају. Периодични системи су основа за разумевање својстава кристала, наноматеријала и других структурно уређених материјала [225]. Према броју димензија у којима постоји периодичност, периодични системи се деле на [226, 227]:

1. Тродимензионалне периодичне системе (енг. *bulk* - волуменски системи): Ови системи имају периодичност у све три димензије и описују унутрашњост материјала (на пример, кристалне решетке метала, полупроводника и изолатора). *Bulk* модели су погодни за анализу електронских трака, густине стања и механичких својстава.
2. Дводимензионалне периодичне системе (енг. *slab* - површински системи): Ови модели имају периодичност у две димензије, док је у трећој димензији структура ограничена слојевима, раздвојеним вакуумским регионом. *Slab* модели су кључни за проучавање површина, адсорпционих процеса, хемијске катализације и интерфејса између различитих материјала. Пример је симулација реактивних површина или танких филмова.
3. Једнодимензионални периодични системи: Ови системи описују наножице или ланце са периодичном структуром у једној димензији, често коришћене за моделирање квантних наножица.
4. Нулто-димензионални системи: Представљају изоловане молекуле или нанокластере, где нема периодичности.

У теорији функционала густине, базни скупови представљају скуп математичких, међусобно ортогоналних функција који се користи за представљање електронских таласних функција. Ове функције се линеарно комбинују како би укупна таласна функција оптимално одговарала густини електрона и електронском стању система. Базни скупови су кључни, јер утичу на тачност и ефикасност симулација [227]. Постоји много различитих базних скупова (атомске орбитале, Гаусове орбитале, Слејтерове орбитале), али база равних таласа (енг. *Plane-Wave Basis Sets*) је најчешћи избор за периодичне системе. Ова база природно укључује

транслациону симетрију која је својствена кристалним материјалима. У равним таласима, таласне функције су представљене као експоненцијални изрази e^{ikr} , где је k таласни вектор. Кључна карактеристика базе равних таласа је горња граница енергије равних таласа (eng. *cutoff energy*). Одређује колико таласних функција се укључује у рачун, при чему се уклањају функције са високим енергетским компонентама. Ово контролише компромис између тачности и рачунске ефикасности. Предност је што укључују једноставност примене у периодичним условима и независност од положаја атома, али ограничени су на опис валентних електрона, те захтевају коришћење псеудопотенцијала за унутрашње електроне [226]. Псеудопотенцијали представљају приближни опис интеракције између валентних електрона и остатка атома, а у овом оквиру дефинише се и апроксимација у којој се третира функционал корелације и измене. Њихова примена има две кључне функције. Прва је елиминисање унутрашњих електрона, који су снажно локализовани и захтевају велики број базних функција за адекватан опис. Друга је смањење сложености базних скупова, јер се фокусирају само на валентне електроне, што омогућава ефикаснију примену равних таласа као базе. Без псеудопотенцијала база равних таласа би морала да укључи веома високе енергијске компоненте за опис језгра, што би значајно повећало рачунске трошкове. На пример, када се моделује метал, попут бакра (Cu), валентни електрони (4s, 3d) су релевантни за хемијска својства. Уместо да укључи унутрашње орбитале (1s, 2s, 2p, 3s и 3p), псеудопотенцијал елиминисае њихов утицај и база равних таласа се примењује само на валентне орбитале. Избор псеудопотенцијала и горње границе енергије равних таласа зависи од природе система који се проучава. „Тврди“ атоми, као што су неметали прве периоде и 3d прелазни метали, захтевају већи базни скуп и примену ултрамеких псеудопотенцијала како би се обезбедила конвергенција прорачуна [227–229].

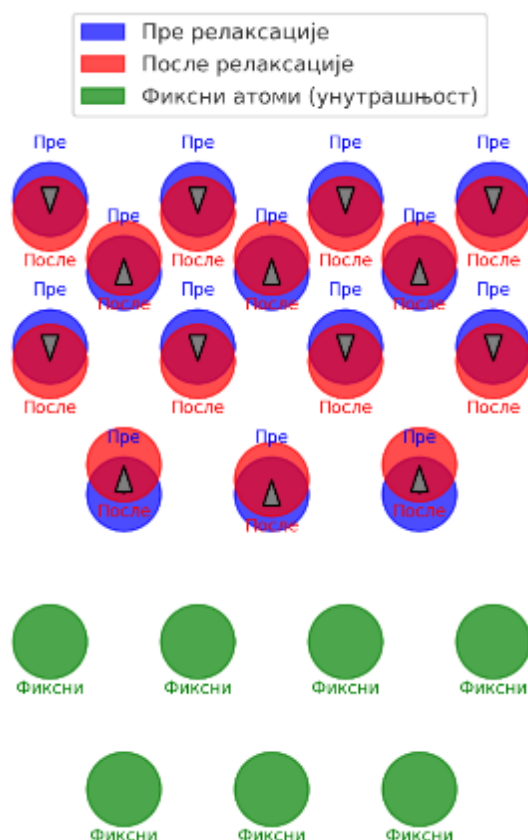
Поред избора базног скупа и псеудопотенцијала, избор и расподела k -тачака у Брилуеновој зони представљају једнако важан аспект у симулацијама периодичних система. Изабране k -тачке представљају дискретне векторе у Брилуеновој зони који се користе за узорковање електронских стања у периодичним системима у оквиру квантомеханичких прорачуна. Оне су директно повезане са транслационом симетријом кристала и одређују како су електронске таласне функције распоређене у импулсном простору [227]. Периодичност таласне функције, која је дефинисана у реципрочном простору избором k -тачака, разликује се од физичке периодичности кристалне решетке, али међу њима постоји јасна веза. За идеалан кристал, Кон-Шамове орбитале, које се представљају Блоховим функцијама, могу се изразити као производ две компоненте: функција $u(\mathbf{r}, k)$, која има исту периодичност као кристална решетка, и равноталаса e^{ikr} . Формула је дата као (једначина (41)):

$$\Phi(\mathbf{r}, k) = e^{ikr} u(\mathbf{r}, k) \quad (41)$$

Овај облик показује како Блохове функције обједињују локалну периодичност кристалне решетке, описану функцијом $u(\mathbf{r}, k)$, и глобални фазни допринос равноталаса e^{ikr} . Последице, Блохове таласне функције показују инваријантност при транслацији у реципрочном простору у односу на период реципрочне решетке. Да би се израчунале физичке величине, попут електронске густине или енергије, неопходна је интеграција релевантних вредности преко целокупне прве Брилуенове зоне. Ипак, пошто решавање Кон-Шамових једначина за бесконачан број k -тачака није изводљиво, проблем се своди на узорковање репрезентативног скупа k -тачака, по којима се врши сумирање опсервабли. Један од најчешће коришћених приступа за равномерно узорковање k -тачака је примена *Monkhorst-Pack* мреже. Ова мрежа обезбеђује равномерну расподелу k -тачака у реципрочном простору, где је број k -тачака дуж сваке осе одређен као улазни параметар. Ако систем има одређен тип симетрије, број потребних k -тачака може се додатно смањити узимањем у обзир симетријске еквиваленције или прилагођавањем мреже тако да избегава координатни почетак [204, 230]. Код металних система, изазов у овом приступу настаје због наглих дисконтинуитета густине стања у близини Фермијевог нивоа, који представља највиши попуњени енергетски ниво у

металима. У таквим случајевима, за прецизну интеграцију неопходан је велики број k -тачака, што може бити изузетно рачунарски захтевно. Да би се овај проблем ублажио, користи се техника „размазивања“ (енг. *smearing*), која укључује примену одговарајућих оператора, као што су Ферми-Дираков (енг. *Fermi-Dirac*), Гаусов (енг. *Gaussian*) или Марцари-Вандербилтов (енг. *Marzari-Vanderbilt*) оператор. На пример, Ферми-Дираков метод је користан за системе са ниским температурама, јер прати природну статистику електрона. Са друге стране, Гаусов метод пружа једноставну математичку апроксимацију, док Марцари-Вандербилтова техника омогућава високу тачност за сложене системе [231–233]. Приликом узорковања k -тачака и избора методе размазивања, циљ је пронаћи оптималну равнотежу између брзине и рачунарских перформанси и могућности модела да реално опише систем, при чему се мора осигурати конвергенција самосагласних прорачуна уз минималан допринос артефаката који могу бити последица неслагања у избору улазних параметара.

У дубини кристала атоми задржавају фиксна међусобна растојања, која одговарају минималној енергији решетке. Насупрот томе, у моделу периодичне плоче анализира се неколико слојева атома у близини површине, где део атома има смањену координацију, што онемогућава задржавање истих међуатомских растојања као у унутрашњости материјала. Процес померања атома површине дуж вертикалне осе ради постизања енергетске стабилизације у односу на нерелаксирану површину назива се релаксација. Слично томе, реконструкција површине подразумева хоризонтална померања атома са циљем минимизације енергије, што је карактеристично за површине са малом густином паковања. У моделу периодичне плоче, релаксација се описује допуштањем померања атома у горњим слојевима, док доњи слојеви остају фиксни, представљајући дубину материјала. Минимална енергија система одређује се самосагласним решавањем Кон-Шамових једначина за различите геометријске структуре, а примењени алгоритми оптимизације зависе од коришћеног софтвера, као што су они за минимизацију сила које делују на атоме. На слици 7. приказан је модел релаксације горњих слојева атома унутар система. Промене које настају услед релаксације обично се изражавају као проценат растојања између слојева у унутрашњости материјала. Ако је дошло до смањења растојања, користи се негативан предзнак, док се позитиван предзнак користи за повећање растојања услед експанзије решетке. Релаксацијом настале промене су углавном израженије код површина са нижом густином паковања или мањом стабилношћу. У овој анализи подразумева се коришћење оптимизоване вредности параметара решетке добијене методом DFT. У случају употребе експерименталне или друге вредности решетке, могли би се јавити артефакти у виду сила које би нарушиле релаксацију атома на површини [234].



Слика 7. Илустрација релаксације атома у систему.

Као што је већ речено, DFT је широко коришћен метод за предвиђање својстава материјала, али његова тачност опада када се предвиђају електронска својства изван основног стања, попут забрањеног појаса код полупроводника. Да би се овај проблем решио, уводе се напредније методе, као што су хибридни функционали и тачне Хартри-Фок једначине, али се дешава да и они не дају тачна предвиђања, а рачунарски су далеко скупљи и захтевнији. Хабардов (енг. *Hubbard*) параметар или U-корекција представља енергију потребну за премештање електрона са једне орбитале на другу унутар истог атома. Ова техника проширује теорију функционала густине ради бољег описа система са јаким електронским корелацијама, као што су материјали са локализованим *d*- и *f*-електронима. Она је посебно значајна за системе попут оксида прелазних метала, ретке земље и Мотових изолатора, омогућавајући прецизнија предвиђања њихових физичких и хемијских својстава. Вредност U параметра је кључна за успешну примену DFT+U методе, јер директно утиче на резултате симулације. Два главна приступа за одређивање U корекције су емпиријски приступ и метод линеарног одзива. У емпиријском приступу, вредност U се подешава тако да резултати симулације одговарају већ познатим експерименталним подацима, као што су забрањени појас, магнетни моменти или енергије формације. Овај метод је једноставан и брз, али зависи од доступности тачних експерименталних података и даје параметар специфичан за одређени систем. С друге стране, метод линеарног одзива је теоријски заснован приступ који израчунава U директно из DFT симулација. Овај метод мери одзив енергије система на промене у електронској густини, што га чини независним од експерименталних података и погодним за широк спектар система. Иако је метод линеарног одзива тачнији, сложенији је за имплементацију и захтева веће рачунарске ресурсе. Емпиријски приступ је пожељан за брзе и једноставне примене, док метод линеарног одзива обезбеђује конзистентност и репродуктивност у прорачунима. Обе методе имају своје предности и ограничења, а избор зависи од природе система и расположивих ресурса. Увођење Хабардовог параметра омогућава корекцију енергије размене-корелације у стандардним функционалима, као што су апроксимација локалне електронске густине и генерализована градијентна апроксимација. С друге стране, недостаци ове методе су што често

не успева код метала и других система где електрони нису локализовани, а тачност резултата зависи од избора U корекције. Поред тога, не узима у обзир динамичке корелације, што може ограничити тачност у неким сложенијим системима [235–239].

2.6.3. Примена теорије функционала густине у испитивању фотокаталитичких система

У погледу истраживања и развоја метода уклањања органских загађујућих супстанци, неопходан је интегрални приступ који покрива све фундаменталне и практичне аспекте, да би уклањање било потпуно, енергетски ефикасно, економски исплативо и безбедно за окружење, без секундарног загађења. Данас је могуће одговорити на ове изазове захваљујући енормном напретку науке о материјалима, који омогућава прецизно дизајнирање структуре материјала до атомског нивоа. Овај развој је такође праћен развојем рачунара и *in silico* метода карактеризације заснованих на примени теоријске хемије, чиме се омогућава предвиђање и објашњење ефикасности материјала за одређену примену, као и повезивање структуре и својстава на фундаменталном нивоу.

Ab initio моделирање омогућава стратешки развој фотокатализатора са побољшаним својствима у погледу ефикасности и селективности. Ово се постиже кроз детаљније разумевање механизма реакција, прецизнији одабир материјала и анализу њихових електронских и динамичких својстава. Квантна хемија нуди разноврсне рачунарске методе за испитивање фотокаталитичких процеса, што доприноси стварању одрживих решења у енергетици и заштити животне средине. Ове технике омогућавају проучавање различитих феномена, попут хемијских реакција, динамике побуђених стања и интеракције са светлошћу. Ипак, због сложености ових процеса, њихово моделирање представља значајан изазов. Методе засноване на таласним функцијама (енг. *WF* - *Wavefunction*) нуде високу прецизност, али су због великих рачунарских захтева често непрактичне за велике системе. Насупрот томе, методе засноване на теорији функционала густине постале су популарна алтернатива, јер обезбеђују добар однос између тачности и рачунарске ефикасности. Ипак, потребно је бити обазрив при њиховој примени, јер су ове методе засноване на приближним функционалима, који могу бити оптимизовани за одређене системе, али нису увек универзално применљиви. [240].

Изазов је постићи прецизност, али истовремено и практичну применљивост. Варијационе методе у DFT су добре за опис основног стања. На пример, подешавање HOMO-LUMO јаз катализатора променом површине подлоге може олакшати процес раздвајања наелектрисања и побољшати ефикасност преноса електрон-шупљина, чиме утиче на брзину реакције [241, 242]. Међутим, такви системи су превелики и компликовани да би их DFT експлицитно моделовао на молекуларном нивоу. Пертурбационе методе (енг. *TD-DFT*, *Time-Dependent Density Functional Theory*) су основни алат за изучавање побуђених стања, али су временски и логистички захтевни. Хибридни функционали дају најбоље резултате за HOMO-LUMO јаз, али су непримењиви у периодичним граничним условима [243].

Један од приступа у моделовању катализатора подразумева дефинисање компјутационих дескриптора. То су једноставне величине које се могу релативно лако теоријски одредити и користити као мера погодности материјала за дату сврху – у овом случају за фотокаталитичко уклањање органских загађујућих супстанци. У овом смислу, енергетска својства везивања интермедијера процеса на површини су захвална за испитивање DFT методом, јер представљају карактеристике основног стања, не захтевају много ресурса и погодна су за испитивање у периодичним граничним условима. Повезивање енергије адсорпције врста учесника реакције и ефикасности каталитичког материјала, у складу са универзалним Сабатијеовим принципом, није тако често у фотокатализи и не постоји много литературе на ту тему [244]. То је разумљиво с обзиром на механистичку сложеност фотокаталитичког процеса. С друге стране, предиктивни модели који користе енергију везе интермедијера с површином катализатора као дескриптор активности уобичајени су у електрокатализи [245–247].

Потенцијални успех у дефинисању теоријских дескриптора фотокаталитичке активности материјала за деградацију органских загађујућих супстанци, макар и у уском опсегу материјала и реакционих услова, представљао би значајно олакшање за будућа истраживања у овој области.

3. Експериментални део

3.1. Уводне напомене

У оквиру ове докторске дисертације испитивана је могућност припреме фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида модификованог депозицијом *d*-метала, оптимизованих путем *in silico* моделовања применом методе теорије функционала густине (DFT), као и ефикасност припремљених катализатора за фотодеградацију ципрофлоксацина из водених раствора. У првом делу, испитиван је афинитет различитих *d*-метала (M) за везивање на површину титан(IV)-оксида, уз помоћ DFT прорачуна. На основу добијених резултата, одабрани су најпогоднији метали за депозицију на површини титан(IV)-оксида и припрему модификованих катализатора. Циљани катализатори (M)TiO₂ (M - Fe, Cu, Zr, Pt и Pd) синтетисани су у различитим моларним односима и примењени за фотодеградацију реалног (раствора за инфузију) и симулираног (стандардног раствора) узорка фармацеутског агенса ципрофлоксацина у облику лактата. Такође, добијени материјали окарактерисани су помоћу експерименталних метода – скенирајуће електронске микроскопије (SEM), дифракције рендгенских зрака на праху (XRPD) и оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OS). У циљу добијања увида у фундаментална својства припремљених материјала и границе метал/полупроводник, експериментална карактеризација допуњена је детаљнијим DFT прорачунима енергетике адсорпције метала на моделима кристалних равни TiO₂ и електронске структуре. Ефикасност фотодеградације праћена је спектрофотометријски и спрегнутом течном хроматографијом са тандемском масеном спектрометријом (LC-MS/MS). Коначно, степен тоталне минерализације узорка верификоваће се мерењем промене концентрације укупног органског угљеника (TOC).

3.2. DFT прорачуни

За DFT прорачуне коришћен је pwscf (енг. *Plane-Wave Self-Consistent Field*) код Quantum ESPRESSO пакета [248]. У испитивањима коришћени су ултрамекани псеудопотенцијали засновани на GGA-PBE апроксимацији [203] са горњом границом кинетичке енергије равних таласа од 50 eV, док су горње границе густине наелектрисања биле 500 eV и 900 eV. Оптимизовани параметри рутилне структуре титан(IV)-оксида били су $a = 4,639 \text{ \AA}$ и $c = 2,968 \text{ \AA}$. Површина TiO₂ моделована је као (110) и (001) плоча. За (110) површину коришћена је $4 \times 4 \times 1$ (17-атомска) ћелија, док је за (001) површину коришћена $4 \times 4 \times 1$ (12-атомска) ћелија. У моделовању адхезије Cu на TiO₂, разматране су и 36-атомске ћелије (001) и (110) површина. Да би се избегле вештачке електростатичке интеракције, између слојева је остављено најмање 25 Å вакуума.

Сви прорачуни су били спин поларизовани. Хабардова корекција (GGA + U) је коришћена у поједностављеној верзији *Cococcioni* и *de Gironcoli* [235, 249]. Ефективна вредност U од 3 eV за Ti-d [250], 2.0 eV за Zr 4d и 4.0 eV за Fe 3d. Мрежа *k*-тачака је узоркована кроз *Monkhorst - Pack* шему, користећи $4 \times 4 \times 1$ *k*-тачке [230]. Критеријуми конвергенције били су 10^{-6} Ry за електронске структуре и 10^{-4} Ry/Bohr за јонске силе. Структуре су представљене у XcrysDen програму [251]. Наелектрисање атома је анализирано применом Бадеровог (Bader) кода [252].

Адхезија метала је испитивана на местима високе симетрије. Енергија адхезије (E_{adh}) на површинама TiO₂(001) и TiO₂(100) израчуната је према једначини (42):

$$E_{\text{adh}} = E_{\text{surf+M}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{M}}$$

где је $E_{\text{surf}+\text{M}}$ укупна енергија површине са лепљеним металом, E_{surf} је укупна енергија површине самог $\text{TiO}_2(001)$ или $\text{TiO}_2(110)$, а E_{M} је укупна енергија изолованог атома метала (прилог 1 и 2).

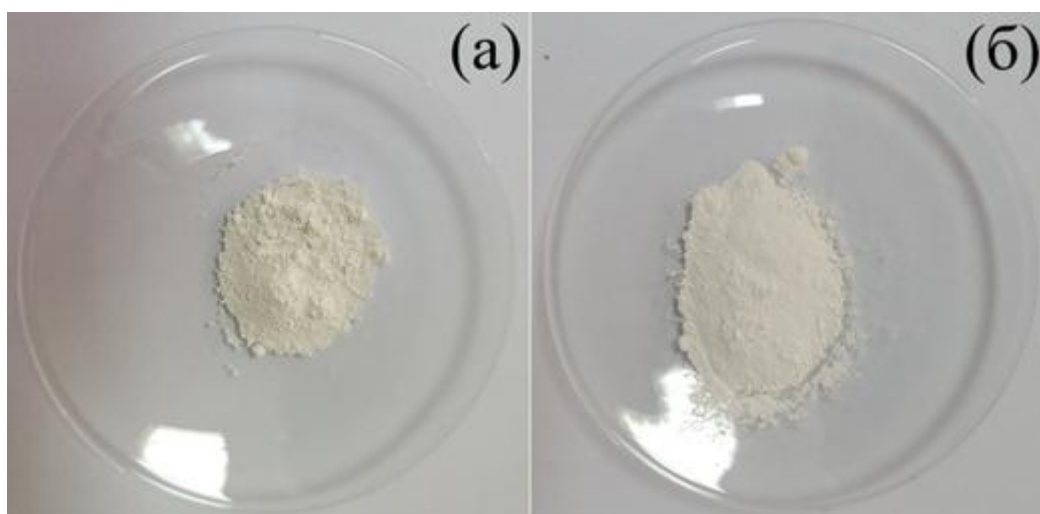
3.3. Синтеза фотокатализатора

3.3.1. Синтеза титан(IV)-оксида

Синтеза титан(IV)-оксида вршена је на два начина, при чему су модификовани реакциони услови у циљу добијања ситнијих наночестица.

У првом случају ($\text{TiO}_2(1)$), титан-изопропоксид ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) (*Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 97%*) запремине 20 mL растворен је у 3 mL 2-пропанола (*Centrohem, Stara Pazova, Serbia, 99,5%*) и остављен да се меша на магнетној мешалици, на собној температури. Потом је укапана дејонизована вода, чија је рН вредност, претходно, подешена раствором натријум-хидроксида (*Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%*) на 8. Моларни однос титан-изопропоксида, 2-пропанола и воде износила је 5:3:1 редом. Реакциона смеша је мешана 45 минута, на собној температури, након чега је пребачена у виале и центрифугирана. Добијени талог, испран је три пута дејонизованом водом, након чега је остављен преко ноћи у сушници на 100 °C да се упаре растварачи коришћени у синтези. Након сушења, уследила је калцинација добијеног титан(IV)-оксида (слика 8а) у пећи на 700 °C током 5 сати, а онда је остављено преко ноћи да се охлади [114].

У другој синтези (TiO_2), 40 mL титан-изопропоксида ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) (*Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 97%*) је растворено у 6 mL 2-пропанола (*Centrohem, Stara Pazova, Serbia, 99,5%*) и остављено је да се меша на собној температури 10 минута. Потом се укапа дејонизована вода, чија је рН вредност 6, током 3 сата уз интензивно мешање. Моларни однос титан-изопропоксида, 2-пропанола и воде износила је 5:3:10 редом. Након тога, добијени талог три пута је испран етанолом (*Reahem, Novi Sad, Serbia, 70%*), центрифугиран и сушен током ноћи у сушници на 100 °C. Калцинација добијеног титан(IV)-оксида (слика 8б) вршена је на 700 °C током 5 сати, а затим је остављено преко ноћи да се охлади [114, 253, 254].



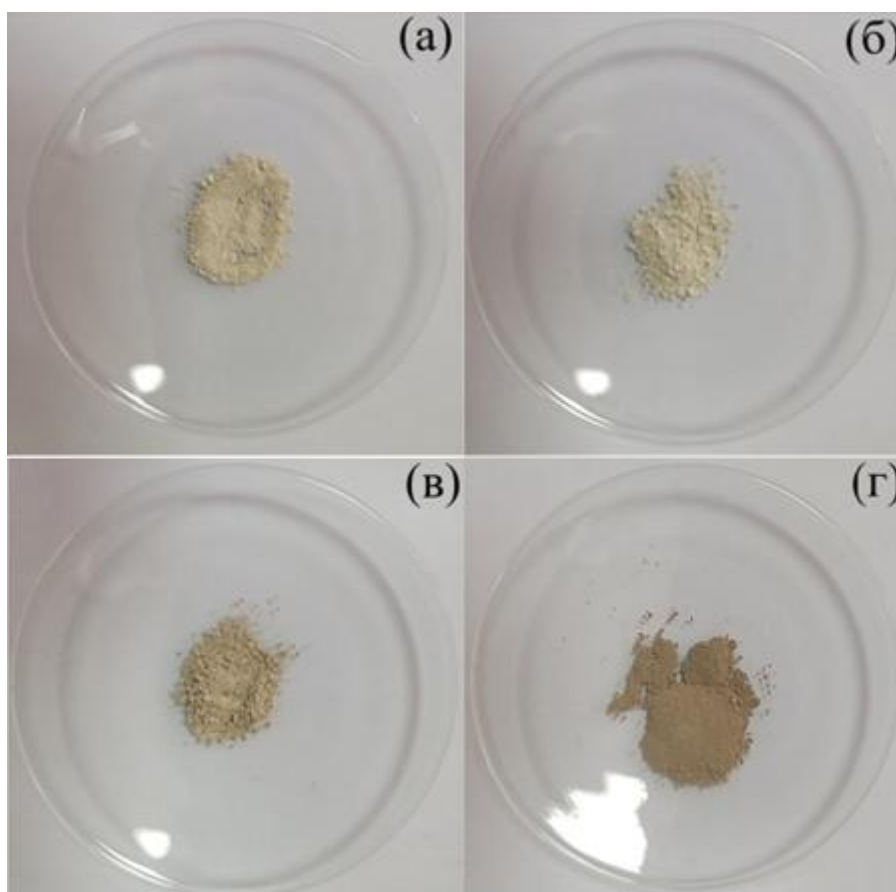
Слика 8. Фотографија синтетисаних фотокатализатора $\text{TiO}_2(1)$ (а) и TiO_2 (б).

3.3.2. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог бакром (Cu) TiO_2

Модификација бакром вршена је на оба синтетисана титан(IV)-оксида. Први је модификован са 0,4% моларних удела бакра у односу на титан, док је други модификован са 0,5, 1 и 2% бакра [5].

У првом случају, 0,5 g титан(IV)-оксида ($\text{TiO}_2(1)$) је додато у 50 mL дејонизоване воде и дисперговано је 30 минута на 90 °C на ултразвучном купатилу. Потом је додато 5,8750 mg (0,4% моларних удела бакра) бакар(II)-нитрат-трихидрата ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt, Germany, 99,5%), 12,5 mg чврстог натријум-хидроксида (Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%) и укапано је 5 mL ($\gamma = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) раствора натријум-борхидрида (BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 95%) и мешано током 90 минута. Након тога, добијени талог је испран водом, центрифугиран и сушен у сушници на 100 °C преко ноћи (слика 9а).

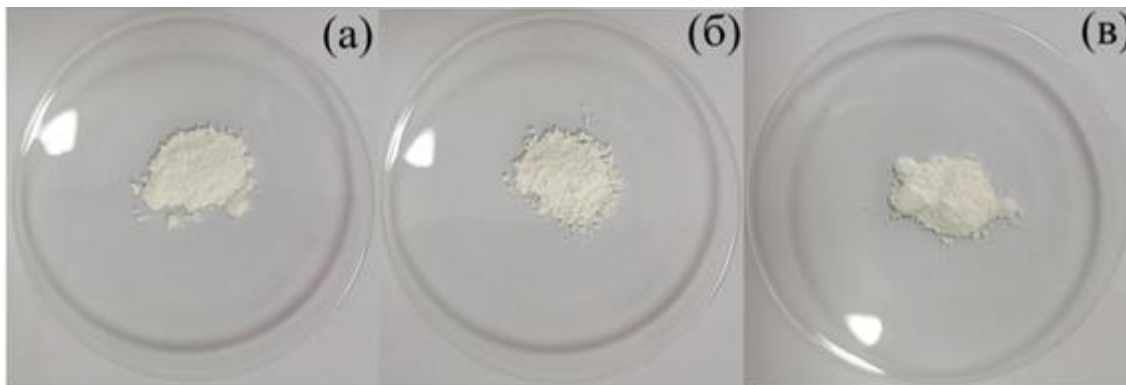
Синтеза титан(IV)-оксида модификованог 0,5, 1 и 2% бакром, вршена је тако што је по 0,5 g титан(IV)-оксида додато у 50 mL дејонизоване воде и дисперговано је 30 минута на 90 °C на ултразвучном купатилу. Потом је додато 7,6 mg, 15,1 mg и 30,25 mg бакар(II)-нитрат-трихидрата ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt, Germany, 99,5%) за 0,5, 1 и 2% моларних удела бакра, редом. Након тога је додато 12,5 mg чврстог натријум-хидроксида (Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%), укапано је 5 mL ($\gamma = 0,5, 1 \text{ и } 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) раствора натријум-борхидрида (BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 95%) и мешано током 2 сата. Добијени талози су испрани, центрифугирани и сушени на 100 °C у сушници, преко ноћи (слика 9 б, в и г).



Слика 9. Фотографија синтетисаних фотокатализатора 0,4% (Cu) TiO_2 (а), 0,5% (Cu) TiO_2 (б), 1% (Cu) TiO_2 (в) и 2% (Cu) TiO_2 (г).

3.3.3. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог цирконијумом (Zr)TiO₂

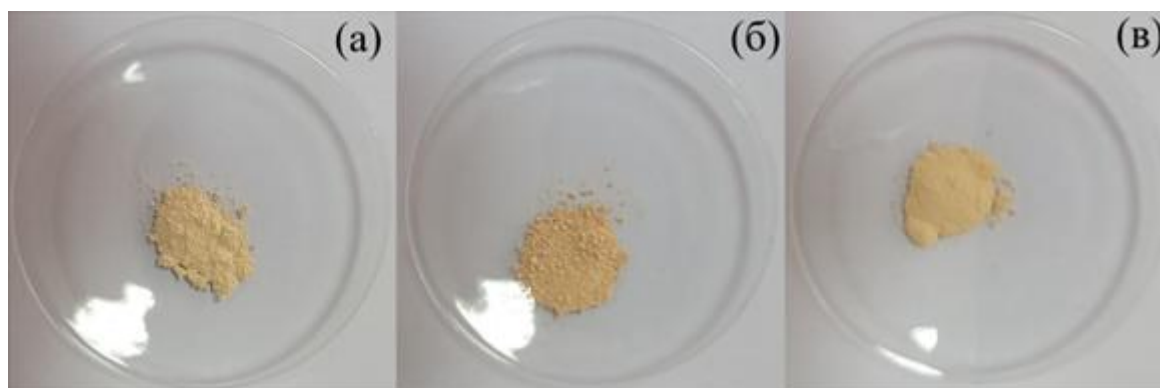
Синтеза титан(IV)-оксида модификованог 0,5, 1 и 2% цирконијумом [5], вршена је тако што је по 0,5 g титан(IV)-оксида додато у 50 mL дејонизоване воде и дисперговано је 30 минута на 90 °C на ултразвучном купатилу. Потом је додато 7,9 mg, 15,8 mg и 31,6 mg цирконијум(IV)-нитрата који садржи 40% цирконијум(IV)-оксида (Zr(NO₃)₄ 60% и 40% ZrO₂, Merck, Darmstadt, Germany) за 0,5, 1 и 2% моларних удела цирконијума, редом. Након тога је додато 12,5 mg чврстог натријум-хидроксида (Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%), укапано је 5 mL ($\gamma = 0,5, 1$ и $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) раствора натријум-борхидрида (BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 95%) током 2 сата. Добијени талози су испрани, центрифугирани и сушени на 100 °C у сушници, преко ноћи (слика 10).



Слика 10. Фотографија синтетисаних фотокатализатора 0,5% (Zr)TiO₂ (a), 1% (Zr)TiO₂ (б), 2% (Zr)TiO₂ (в).

3.3.4. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог гвожђем (Fe)TiO₂

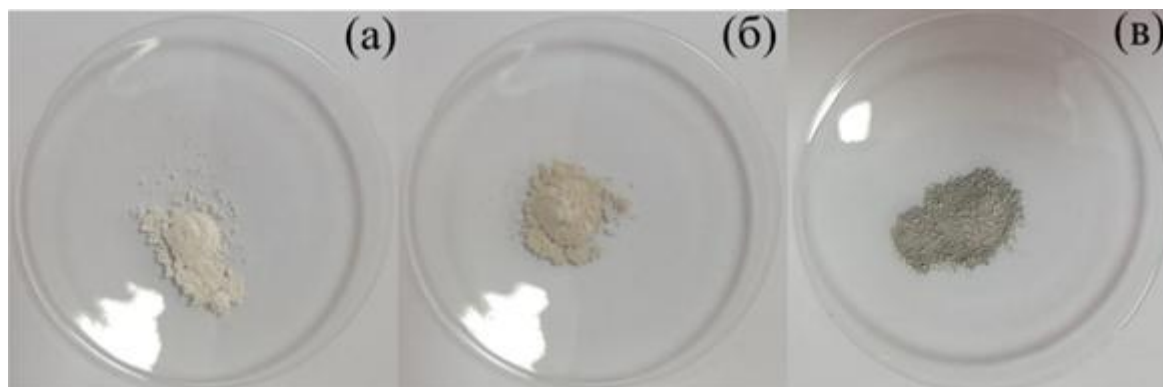
Синтеза титан(IV)-оксида модификованог 0,5, 1 и 2% гвожђем [5], вршена је тако што је по 0,5 g титан(IV)-оксида додато у 50 mL дејонизоване воде и дисперговано је 30 минута на 90 °C на ултразвучном купатилу. Потом је додато 10,5 mg, 20,9 mg и 41,9 mg гвожђе(III)-цитрата-пентахидрата (FeC₆H₅O₇·5H₂O, The British Drug House, London, England, 98%) за 0,5, 1 и 2% моларних удела гвожђа, редом. Након тога је додато 12,5 mg чврстог натријум-хидроксида (Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%), укапано је 5 mL ($\gamma = 0,5, 1$ и $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) раствора натријум-борхидрида (BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 95%) током 2 сата. Добијени талози су испрани, центрифугирани и сушени на 100 °C у сушници, преко ноћи (слика 11).



Слика 11. Фотографија синтетисаних фотокатализатора 0,5% (Fe)TiO₂ (a), 1% (Fe)TiO₂ (б), 2% (Fe)TiO₂ (в).

3.3.5. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог платином (Pt)TiO₂

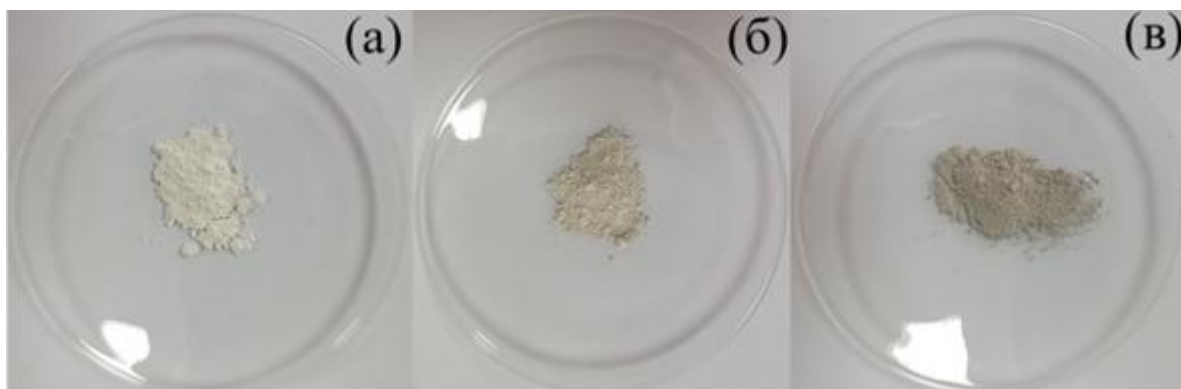
Синтеза титан(IV)-оксида модификованог 0,5, 1 и 2% платином [5], вршена је тако што је по 0,5 g титан(IV)-оксида додато у 50 mL дејонизоване воде и дисперговано је 30 минута на 90 °C на ултразвучном купатилу. Потом је додато 305 μL , 610 μL и 1220 μL стандардног раствора платина(IV)-хлорида (PtCl_4 , $c = 5,13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, *Standard solution, Spectrosol, London, England*) за 0,5, 1 и 2% моларних удела платине, редом. Након тога је додато 12,5 mg чврстог натријум-хидроксида (*Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%*), укапано је 5 mL ($\gamma = 0,5, 1$ и $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) раствора натријум-борхидрида (*BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 95%*) током 2 сата. Добијени талози су испрани, центрифугирани и сушени на 100 °C у сушници, преко ноћи (слика 12).



Слика 12. Фотографија синтетисаних фотокатализатора 0,5% (Pt)TiO₂ (a), 1% (Pt)TiO₂ (б), 2% (Pt)TiO₂ (в).

3.3.6. Синтеза титан(IV)-оксида модификованог паладијумом (Pd)TiO₂

Синтеза титан(IV)-оксида модификованог 0,5, 1 и 2% паладијумом [5], вршена је тако што је по 0,5 g титан(IV)-оксида додато у 50 mL дејонизоване воде и дисперговано је 30 минута на 90 °C на ултразвучном купатилу. Потом је додато 166 μL , 333 μL и 666 μL стандардног раствора паладијум(II)-нитрата ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\gamma = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pd}^{2+}$, *Standard solution, J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey*) за 0,5, 1 и 2% моларних удела паладијума, редом. Након тога је додато 12,5 mg чврстог натријум-хидроксида (*Lach-ner, Neratovice, Czech Republic, 99,6%*), укапано је 5 mL ($\gamma = 0,5, 1$ и $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) раствора натријум-борхидрида (*BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 95%*) током 2 сата. Добијени талози су испрани, центрифугирани и сушени на 100 °C у сушници, преко ноћи (слика 13).



Слика 13. Фотографија синтетисаних фотокатализатора 0,5% (Pd)TiO₂ (a), 1% (Pd)TiO₂ (б), 2% (Pd)TiO₂ (в).

3.4. Карактеризација фотокатализатора

3.4.1. Дифракција рендгенских зрака на праху (XRPD)

Кристална структура прахова катализатора $\text{TiO}_2(1)$ и 0,4% (Cu) TiO_2 одређена је анализом података дифракције рендгенских зрака на праху (XRPD). Мерења су спроведена на осушеним праховима коришћењем *SmartLab*[®] дифрактометра високе резолуције (*Rigaku, Japan*), опремљеног $\text{Cu K}\alpha$ извором зрачења ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) под напоном од 40 kV и струјом од 30 mA. Прикупљање података за обрасце је обављено у опсегу $10\text{--}70^\circ 2\theta$. Скенирање дифракције рендгенских зрака је спроведено при брзини скенирања од $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Величина корака коришћена током скенирања била је $0,02^\circ$. Фазна идентификација синтетисаних материјала, као и величина кристалита, деформација решетке и параметар решетке израчунати су коришћењем Халдер-Вагнерс (енг. *Halder-Wagner*) методе уграђене у софтвер за дифракцију рендгенских зрака на праху интегрисан у PDXL2 (Верзија 22.8.40; *Rigaku Corporation, Tokyo, Japan*).

Мерења дифракције рендгенских зрака на праху (XRPD) за узорке TiO_2 и модификованих узорца TiO_2 спроведена су на рендгенском дифрактометру *Philips PW 1050* коришћењем Ni -филтрираног Cu зрачења и Браг-Брентано (енг. *Bragg-Brentano*) геометрије фокусирања. Интензитет дифракције је забележен у опсегу $5\text{--}70^\circ 2\theta$ са величином корака од $0,02^\circ$ и временом бројања од 6 s по кораку. Квалитативна и полуквантитативна фазна анализа је извршена у *Diffracc. Eva* софтверу. Параметри јединичне ћелије су екстраховани из снимљених XRPD узорака помоћу софтвера *Powder Cell* [255]. За процену величине кристалита примењена је класична Шерерова (енг. *Scherrer*) метода [256].

3.4.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM - EDS)

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетско дисперзивном рендгенском спектрометријом (EDS) изведена је са PhenomProX електронским микроскопом (Phenom, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). На овом уређају снимљени су узорци $\text{TiO}_2(1)$ и 0,4% (Cu) TiO_2 . Напон убрзања током снимања био је 15 kV, а увећање 20.000 пута.

Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM - EDS анализа) изведена је коришћењем JEOL (Tokyo, Japan) JSM-7001F емисионог скенирајућег електронског микроскопа, у комбинацији са Oxford Instruments (Abingdon, UK) Xplore 15 енергетски дисперзивног рендгенског зрака спектрометром, у режиму високог вакуума (приближно 10^{-4} Pa). Узорци TiO_2 и модификовани узорци TiO_2 су претходно обложени електропроводљивим златним премазом дебљине 15 nm. Снимање је вршено напоном убрзања од 30 kV и струјом сонде јачине приближно 0,5 nA, радна удаљеност од 5 mm и увећања од 25.000 и 50.000 пута. С друге стране, за EDS анализу коришћени су напон убрзања од 20 kV, струја сонде јачине приближно 10 nA, радна удаљеност од 10 mm, увећање од 200 пута и време аквизиције од 100 s.

3.4.3. Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OS)

0,1 g фотокатализатора је растворено у 2 mL царске воде ($\text{HNO}_3\text{:HCl} = 1\text{:}3$; HNO_3 65%, *Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, United States*; HCl 37%, *Chem-Lab, Zedelgem, Belgium*), узорци су загревани, а затим растворени у дејонизованој води у нормалном суду од 10 mL и филтрирани. Водени раствори фотокатализатора (Pt, Pd, Cu и Fe) су анализирани коришћењем *Thermo Scientific iCAP 7400 duo* ICP-OES инструмента (слика 14). За прикупљање и обраду података коришћен је софтвер *Thermo Scientific Qtegra Intelligent Scientific Data Solution* (ISDS). За калибрације су коришћени екстерни стандарди, припремљени разблажењем

комерцијалних стандарда ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Multi-element ICP Standard solution, Chem-Lab, Zedelgem, Belgium; $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pd Standard solution, J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey; $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pt Standard solution, J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey).



Слика 14. ICP-OES инструмент коришћен у оквиру ове дисертације.

3.5. Фотокаталитичка деградација

3.5.1. Припрема раствора за фотокатализу

За фотокатализу коришћена су два узорка. Реални узорак је комерцијални раствор за инфузију који је деградиран са свим синтетисаним катализаторима. Симулирани раствор је стандардни раствор ципрофлоксацина који је деградиран најефикаснијим катализатором у циљу бољег разумевања процеса фотокаталитзе и одређивања самог механизма разлагања ципрофлоксацина.

3.5.1.1. Припрема реалног раствора за фотокатализу

Ампулу ципрофлоксацина, комерцијалног раствора за инфузију (*Marocen®*, *Hemofarm*, *Serbia*), који садржи 100 mg у 10 mL ципрофлоксацин-лактата, растворити у дејонизованој води у нормалном суду од 250 mL . Потом, $12,5 \text{ mL}$ овако добијеног раствора разблажити до 250 mL у другом нормалном суду. Коначна количинска концентрација раствора износи $4,75\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, односно масена концентрација $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.5.1.2. Припрема симулираног раствора за фотокатализу

5 mg чврстог ципрофлоксацин-лактата (*Dr. Ehrenstorfer*, *Augsburg*, *Germany*, 99%) растворено је у 250 mL дејонизоване воде. Количинска концентрација раствора износи исто колико и у раствору за инфузију ($c = 4,75\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\gamma = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.5.2. Фотокаталитичка деградација ципрофлоксацина

Фотокатализа реалног узорка ципрофлоксацина вршена је у две серије. Прва серија је вршена са 20 mg свих синтетисаних катализатора. Друга серија је вршена са 30 mg катализатора чистог и модификованих титан(IV)-оксида (TiO_2). Симулирани узорак је деградиран са 20 mg 1% (Pt) TiO_2 .

Фотокатализа свих узорак вршена је на исти начин. Одговарајућа маса (20 mg или 30 mg) катализатора додата је у 50 mL раствора ципрофлоксацина ($\gamma = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) и заједно са 50 mL слепе пробе (раствор ципрофлоксацина, без додатог катализатора), остављени су у мраку 30 минута, уз мешање, да се успостави равнотежа. Потом су раствор ципрофлоксацина и слепа проба, озрачивани UV лампом (*Philips TUV 15W UVC Disinfection, Poland*) током 4 сата. Аликвоти су узимани на 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 и 240 минута, а слепе пробе на 60 минута, у кивету од 4 mL. Процес фотодеградације праћен је спектрофотометријски (*LLG Labware, Detroit, USA*), снимањем спектра од 190 до 500 nm таласне дужине (слика 15).



Слика 15. Фотографија спектрофотометара (*LLG Labware, Detroit, USA*) коришћеног за праћење фотодеградације.

3.6. Одређивање степена минерализације ципрофлоксацина

Праћење промене укупног органског угљеника (TOC) вршен је на TOC-LCPH уређају (*Shimadzu Co., Kyoto, Japan*, слика 16). Снимано је по 10 mL реалног и симулираног раствора ципрофлоксацина и слепе пробе са почетка и краја фотодеградације. Ефикасност минерализације рачуната је према следећој једначини (43):

$$\text{Степен минерализације (\%)} = \frac{\text{TOC}_{\text{почетна}} - \text{TOC}_{\text{крајња}}}{\text{TOC}_{\text{почетна}}} \cdot 100 \quad (43)$$



Слика 16. Фотографија уређаја за праћење степена минерализације (TOC-LCPH, Shimadzu Co., Kyoto, Japan).

3.7. LC-MS/MS анализа

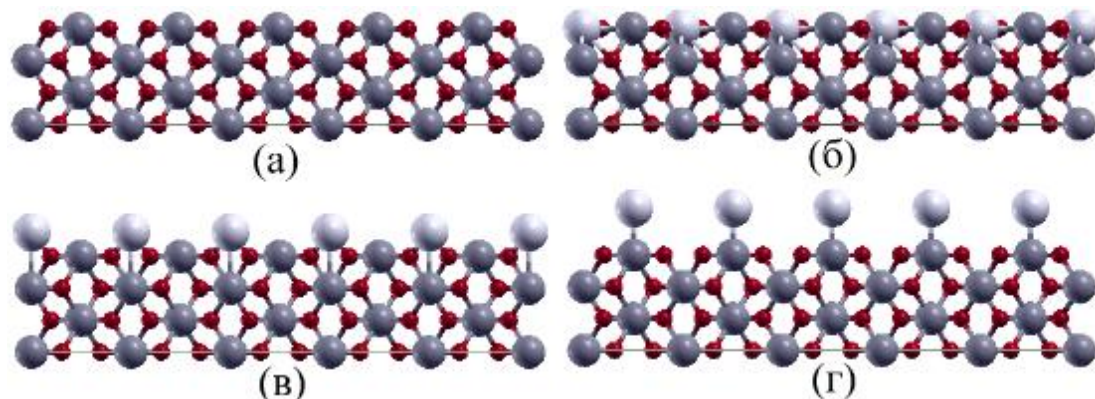
Ципрофлоксацин и његови продукти разградње одређени су техником течне хроматографије-тандем масене спектрометрије (LC-MS/MS). Течна хроматографија је изведена коришћењем *Dionex UltiMate 3000[®]* LC система (*Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA*). *Zorbax Eclipse[®] XDB-C18* колона реверзне фазе, 75 mm×4,6 mm i.d. и 3,5 μm величине честица (*Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA*), коришћен је за раздвајање једињења. Испред хроматографске колоне постављена је предколона: 12,5 mm×4,6 mm i.d. и 5 μm величине честица (*Agilent Technologies*). Мобилна фаза се састојала од дејонизоване воде, метанола и 10% сирћетне киселине (v/v), а брзина протока је подешена на 0,6 mL·min⁻¹. Градијент мобилне фазе је почео са 20% метанола и 1% сирћетне киселине, повећао се на 40% метанола у року од 15 минута, колона је затим испирана са 100% метанола током 5 минута, а почетни услови су поново успостављени у року од 5 минута. Масени спектри су добијени помоћу LTQ XL (*Thermo Fisher Scientific*) масеног спектрометра са линеарним хватањем јона. Као техника јонизације у позитивном режиму коришћен је електроспреј. Оптимални параметри извора били су следећи: напон извора (5 kV), гас омотача (43 ац, тј. 43 произвољне (арбитарних) јединице у опсегу 0-100 дефинисаном LTQ XL системом) и температура капилара (220 °C). Хелијум је коришћен као колизиони гас. Масени спектри су снимљени у опсегу m/z од 100 до 500.

4. Резултати и дискусија

4.1. DFT прорачуни

4.1.1. Везивање *d*-метала на TiO₂(001) површини

DFT компаративно тестирање је изведено за рутил TiO₂(001) и (M)TiO₂(001) за 24 прелазна метала (M) на три различита места везивања: у шупљини између атома у TiO₂ (*hollow*), мост изнад атома у TiO₂ (*bridge*) и изнад атома титана у TiO₂ (*top*) (слика 17).



Слика 17. Структуре TiO₂ (а) и (M)TiO₂ са М у шупљини (*hollow*) (б), мост (*bridge*) (в) и изнад (*top*) (г). Код боја: Ti—сива, О—црвена, М—бела.

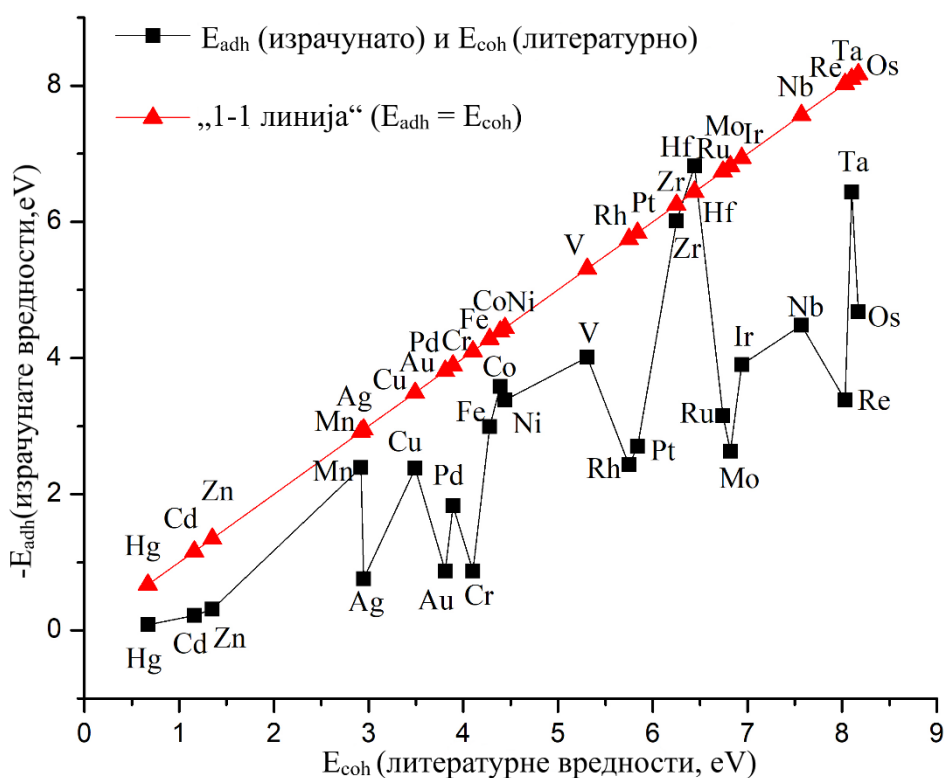
Израчунате енергије адхезије прелазних метала на високосиметричним местима површине TiO₂ (001) дате су у табели 3.

Табела 3. Енергије адхезије (E_{adh}) испитиваних метала на високосиметричним местима површине TiO₂(001) (н.с. означава „нестабилан“).

Метал / место везивања	<i>Bridge</i> (eV)	<i>Hollow</i> (eV)	<i>Top</i> (eV)	Метал / место везивања	<i>Bridge</i> (eV)	<i>Hollow</i> (eV)	<i>Top</i> (eV)
Ag	-0,868	-0,690	-0,274	Nb	-4,476	-4,416	-0,604
Au	-0,680	-0,757	-0,523	Ni	-3,376	-2,967	н.с.
Cd	-0,220	н.с.	-0,050	Os	-4,675	-3,902	-0,675
Co	-3,581	-2,967	-0,422	Pd	-1,398	-1,830	-0,806
Cr	-0,870	н.с.	-0,115	Pt	-1,962	-2,698	-0,939
Cu	-2,376	-1,206	-0,270	Re	-2,700	-3,382	-0,259
Fe	-2,492	-2,994	-0,431	Rh	-2,429	-1,802	-0,799
Hf	-6,817	-2,695	-1,106	Ru	-2,805	-3,145	-0,860
Hg	-0,076	-0,048	-0,041	Ta	-4,805	-6,435	-0,769
Ir	-2,887	-3,897	-0,979	V	-4,006	-2,348	-0,342
Mn	-2,385	-0,931	-0,268	Zn	-0,314	-0,077	-0,053
Mo	-2,628	-2,598	-0,141	Zr	-6,014	-5,503	-1,170

Према добијеним резултатима DFT прорачуна, место адсорпције моста (*bridge*) је преференцијално за већину прелазних метала. Сви испитивани метали показују негативне енергије адхезије, тј. адхезија је термодинамички могућа. Поред E_{adh} , физичка стабилност депонованог слоја такође зависи од односа између E_{adh} и кохезивне енергије као унутрашњег својства метала (E_{coh}). Када је $E_{adh} > E_{coh}$, очекује се да метал формира стабилан монослој и обрнуто, када је $E_{coh} > E_{adh}$, метал је склон формирању агломерата [257]. Израчунате енергије

адхезије на преференцијалним местима везивања (слика 18) су у корелацији са експерименталним литературним подацима о енергијама кохезије метала. На основу добијених резултата може се предвидети афинитет за агрегацију на површини титан(IV)-оксида.

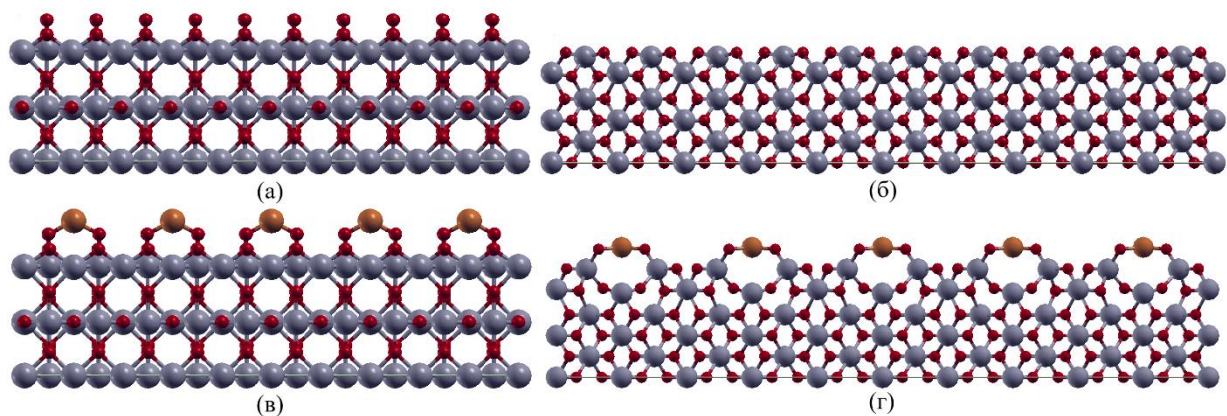


Слика 18. Корелација између енергија кохезије метала из литературних података (E_{coh}) [257] и енергија адхезије метала на $TiO_2(001)$ израчунате у овој студији (E_{adh}) представљена је црним квадратима. „1-1 линија“ ($E_{adh} = E_{coh}$), дата за референцу, представљена је црвеним троугловима. За такве репрезентације, сви метали са $E_{adh} < E_{coh}$ (слабија адхезија на $TiO_2(001)$ у поређењу са кохезијом) су испод „линије 1-1“.

Као што се може видети на слици 18, сви d -елементи осим Hf показују ниже израчунате E_{adh} на површини $TiO_2(001)$ у поређењу са експерименталним кохезионим енергијама из литературе ($E_{adh} < E_{coh}$). Због тога се термодинамички подстиче агрегација свих метала (осим Hf) у облику наночестица, а не формирање монослојева, што онемогућава таложење стабилних униформних слојева при високим концентрацијама метала. С друге стране, на слици 18, може се видети да неки метали — Hg, Cd, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, V, Zr и Hf — и даље показују мању разлику $E_{adh} - E_{coh}$ (ближи су до „линије 1-1“) од осталих (Ag, Au, Cr, Rh, Pt, Mo, Ru, Ir, Nb, Re and Os). С обзиром да ниједан од метала није показао афинитет према везивању на површини TiO_2 довољан да би се формирао танак слој, одлучено је да се наставак истраживања ограничи на неколико метала који се уобичајено користе у каталитичким материјалима. На основу добијених резултата, одлучено је да се у првом делу истраживања изврши депозиција бакром, а потом, након што су успостављени услови за извођење експеримента, синтетисани су и катализатори са депозицијом гвожђем, платином, паладијумом, цирконијумом и бакром у различитим молским уделима.

4.1.2. Пример (Cu)TiO₂. Поређење адхезије Cu на (001) и (110) равнима

Да би се ближе истражила способност везивања одабраних метала на површини TiO_2 и даље проучавала електронска својства система, модел је проширен на адхезију једног атома бакра на (001) и (110) равни рутила у већој, 36-атомској ћелији. Оптимизоване геометрије испитиваних површина са и без адсорбованог бакра приказане су на слици 19.



Слика 19. Оптимизоване геометрије плоча од 36 атома $\text{TiO}_2(001)$ —(а,ц) и $\text{TiO}_2(110)$ —(б,д) са адсорбованим бакром у положају моста (*bridge*). Код боја: Ti - сива, O - црвена, Cu - браон.

Израчунате енергије адхезије бакра на месту моста заједно са Бадеровим (енг. *Bader*) преносом наелектрисања након везивања дате су у табели 4.

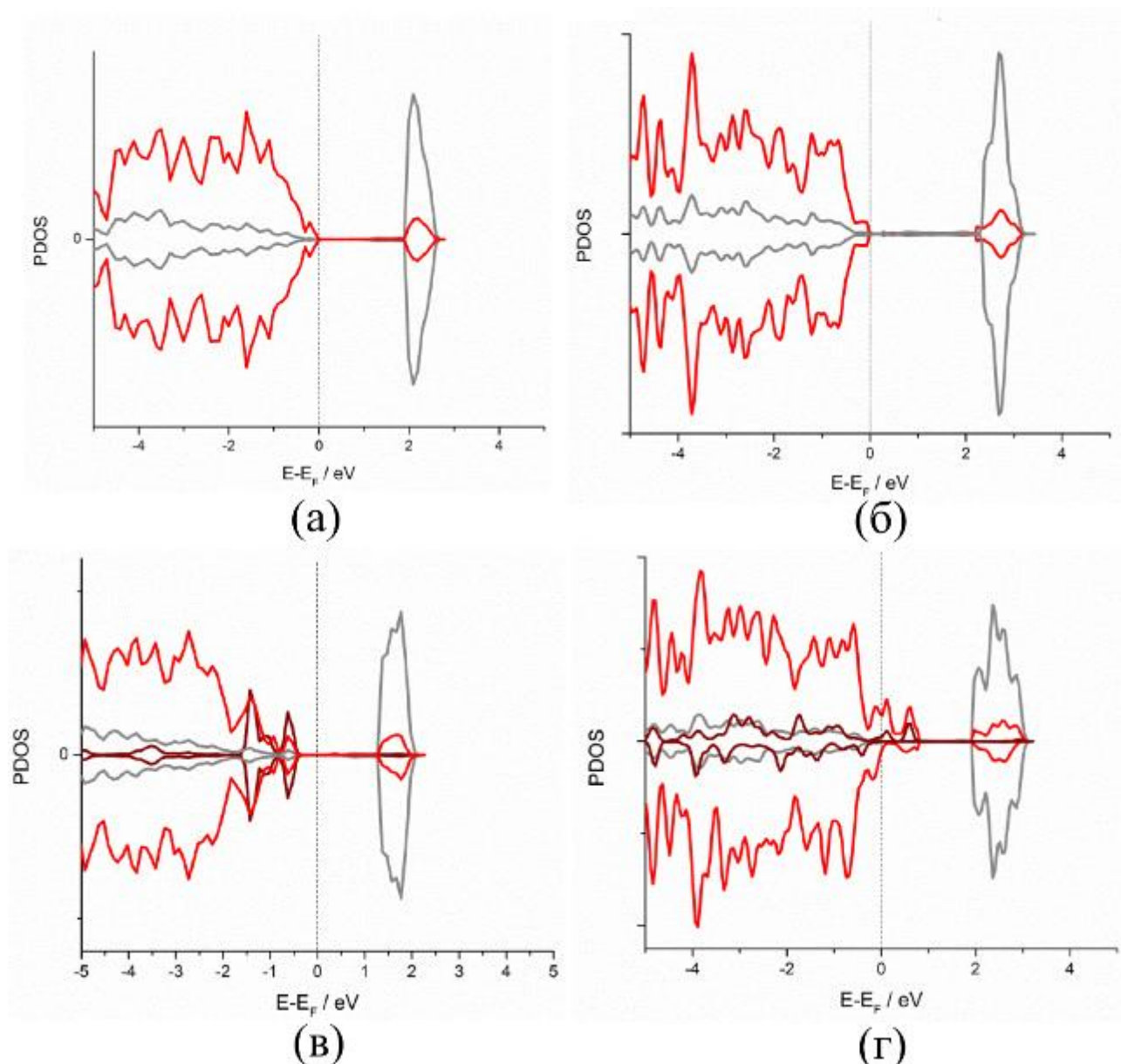
Табела 4. Израчунате енергије адхезије бакра и преноса електрона.

Фотокатализатор	E_{adh} (eV)	Пренос електрона са бакра на TiO_2
(Cu) $\text{TiO}_2(001)$	-2,61	0,65
(Cu) $\text{TiO}_2(110)$	-6,71	1,05

Добијене вредности енергија адхезије потврђују да је атом бакра термодинамички стабилан на површини TiO_2 рутила, а везивање је праћено значајним преносом наелектрисања са бакра на TiO_2 . Адхезија на $\text{TiO}_2(110)$ је значајно јача у односу на $\text{TiO}_2(001)$. Штавише, иако се иницијално очекивала агломерација на основу резултата DFT скрининга, везивање бакра са O(2) кисеоником површине $\text{TiO}_2(110)$ доводи до јаког јонског везивања ($E_{\text{adh}} > E_{\text{coh}}$) и један електрон се потпуно преноси са бакра на TiO_2 .

Укратко, добијени DFT резултати указују на то да се, при ниским површинским концентрацијама бакра, термодинамички подстиче стварање површинског оксида, због доступности места богатих незасићеним кисеоником (висока површинска енергија). При вишим површинским концентрацијама бакра, након засићења места богатих кисеоником, могли би се очекивати агломерати атома бакра који су у почетку засејани на овим местима. Одавде се види како врло мале промене иницијалне концентрације метала могу да утичу на стање депозита на површини, контролишући која ће адсорпциона места бити заузета.

Електронска структура пројектоване густине стања (PDOS) $\text{TiO}_2(001)$ и $\text{TiO}_2(110)$ са и без адсорбованог бакра је представљена на слици 20.



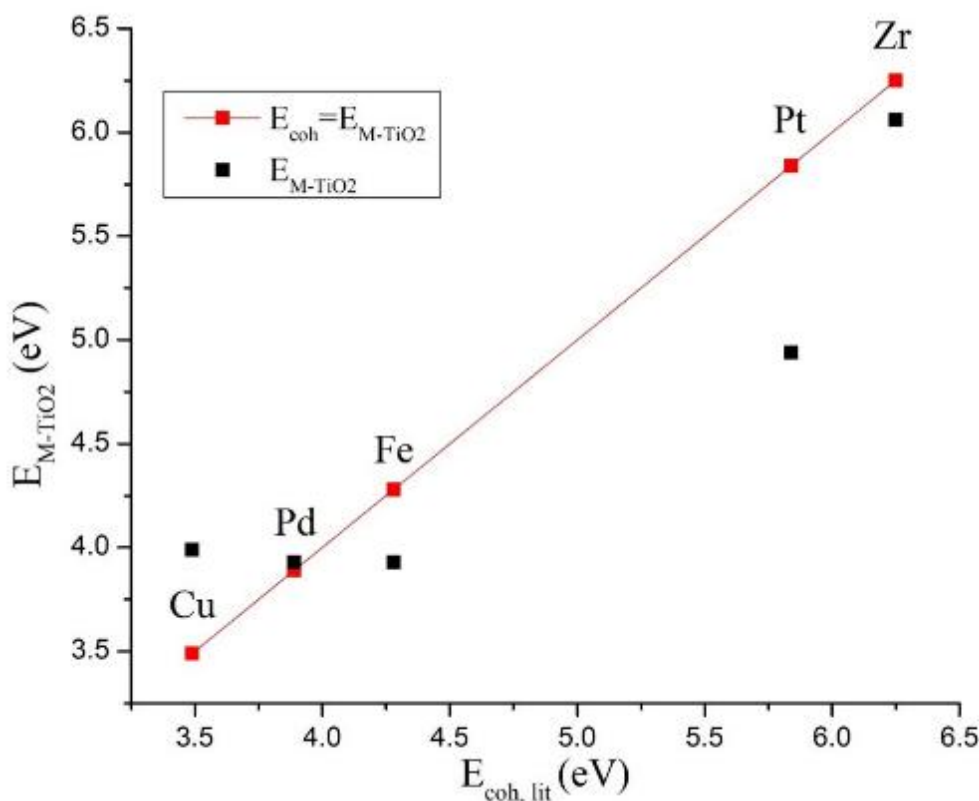
Слика 20. Електронске структуре PDOS површина са и без адсорбованог бакра (а) $\text{TiO}_2(001)$, (б) $\text{TiO}_2(110)$, (в) $(\text{Cu})\text{TiO}_2(001)$ и (г) $(\text{Cu})\text{TiO}_2(110)$. Фермијев ниво се узима као енергија нула. Код боја: Ti стања - сива, O стања - црвена, Cu стања - бордо.

PDOS структуре у суштини потврђују формирање Cu-O везе. У оба случаја (001) и (110) површина, Cu карактеристике се појављују на врху валентног појаса, преклапајући се са O стањима. Иако квантитативно представљање појасног размака са DFT-ом захтева вештачки велику U-корекцију [258], смањење ширине појасног размака након увођења нових стања је јасно видљиво. Такође, у случају површине (001) долази до померања Ti *d*-везе наниже након адсорпције Cu, што указује на делимични допринос металне везе, док на површини (110) нема значајног померања наниже Ti *d*-везе, што указује на то да је новоформирана Cu-O веза једва јонска.

4.1.3 Везивање *d*-метала на $\text{TiO}_2(110)$ површини

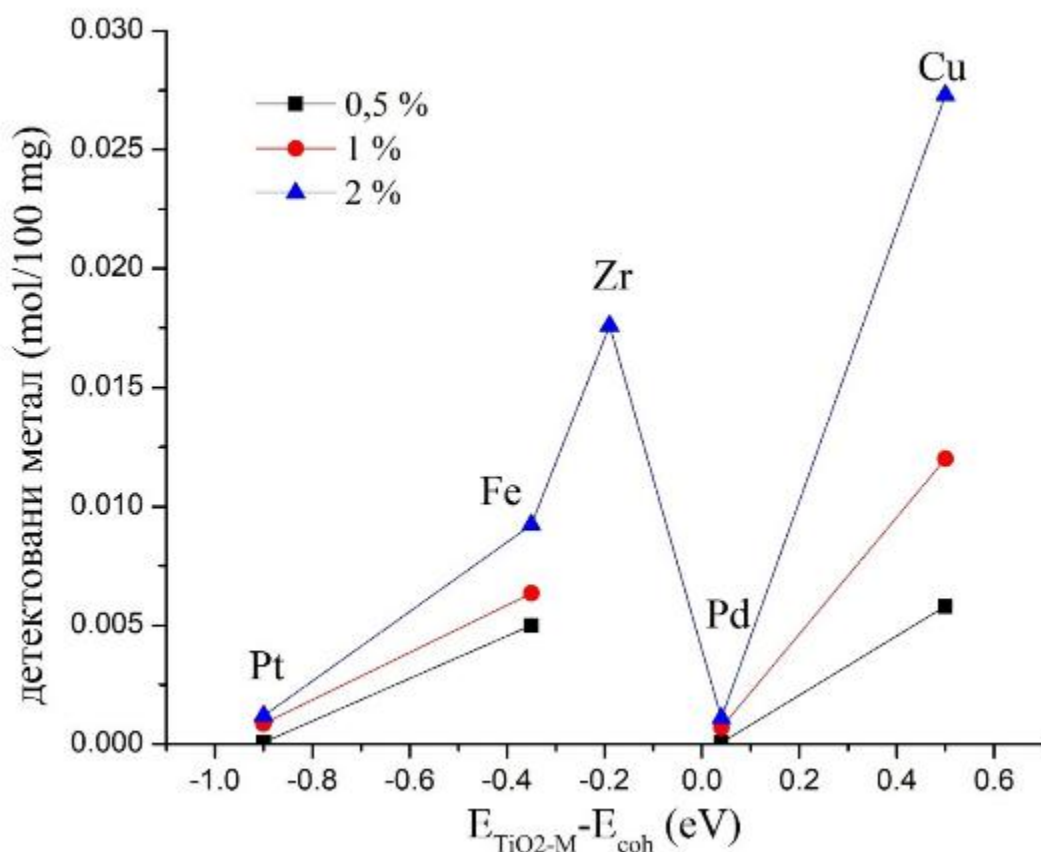
У складу са сличним резултатима добијеним за све метале на 001 површини, на 110 површини у 16-атомској ћелији испитано је само 5 одабраних метала (слика 21) који се често користе у катализи, а имају различита електронска и кохезиона својства. Метали су одабрани на основу доступности и могућности да се испитају експериментално. Раван 110 одабрана је

као модел за експериментално испитане метале, на основу XRPD анализе, где се показала као најзаступљенија у синтетисаним узорцима TiO_2 (поглавље 5.2.1).



Слика 21. Зависност између DFT-израчунате вредности $E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$ и литературне вредности $E_{\text{coh, lit}}$ на $\text{TiO}_2(110)$ [259] и за испитиване метале при површинској покривености од 0,5 ML (монослоја енг. *ML Monolayer*). Апсолутне вредности су приказане ради прегледности. Црвена линија представља зависност $E_{\text{TiO}_2-\text{M}} = E_{\text{coh}}$.

На слици 21 види се да се енергије адхезије мало разликују у односу на (001) раван. Овакви резултати намећу потребу за разматрањем фактора који одређују способност метала да се веже за површину. У том смислу, вредности кохезионе енергије метала из литературе ($E_{\text{coh, lit}}$) доводе се у корелацију са вредностима израчунатим помоћу DFT методе ($E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$) и експерименталним подацима о покривености метала. Што је већа апсолутна вредност $E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$ у односу на E_{coh} , то се очекује стабилније таложење. Када је E_{coh} већи од апсолутне вредности $E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$, очекује се формирање металних агломерата, и обрнуто – када је апсолутна вредност $E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$ већа од E_{coh} , вероватно је формирање стабилних наслага и танких слојева (слика 22). Да би се утврдила евентуална веза између енергије адхезије на површини титан(IV)-оксида, енергије кохезије метала и његовог стања приликом депозиције на површини, дефинисана је разлика енергије адхезије, $E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$, која је мера афинитета метала према површини и енергије кохезије, E_{coh} , која је унутрашње својство метала и мера афинитета метала да се агломерише. Разлика $E_{\text{TiO}_2-\text{M}} - E_{\text{coh}}$ требало би да представља вучну силу депозиције метала. Ова величина је затим повезана са експериментално детектованом количином метала у реалним синтетисаним узорцима.



Слика 22. Зависност експериментално детектованог нивоа метала (израженог као mol/100 mg) у узорцима катализатора од разлике $E_{TiO_2-M} - E_{coh}$ за три улазна нивоа метала (0,5, 1 и 2%).

Слика 22 представља корелацију између $E_{TiO_2-M} - E_{coh}$ и моларне концентрације детектоване ICP-OES методом за три удела метала (0,5, 1 и 2%) (детаљније у поглављу 5.2.3). Графикон показује тренд повећања количине нанетог метала са повећањем вредности разлике $E_{TiO_2-M} - E_{coh}$ и почетне концентрације метала, са изузетком Pd, чија је количина депонованог метала остала веома ниска упркос позитивној вредности $E_{TiO_2-M} - E_{coh}$.

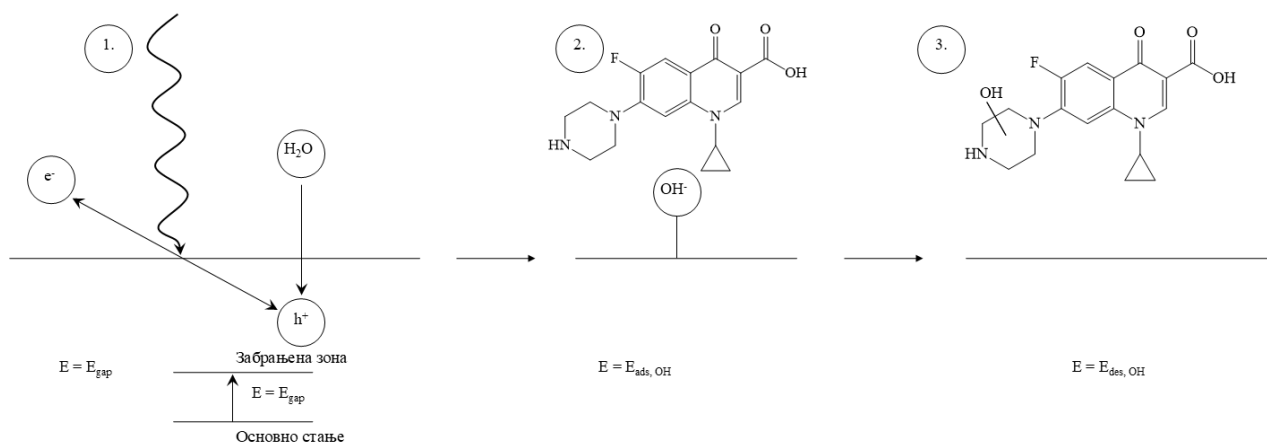
4.1.4 Дефинисање теоријских дескриптора активности

Успостављање валидних теоријских дескриптора подразумева успешну корелацију предложених прорачунских својстава катализатора са експериментално измереним перформансама, тј. стопом и ефикасношћу процеса разграђивања. У овом раду, идентификација потенцијалних теоријских дескриптора заснива се на добро утврђеном механизму фотокаталитичке реактивности који је детаљно представљен у поглављу „Фотокаталитичка деградација UV зрачењем“ (поглавље 2.2.3.4), али ћемо овде поново представити кораке који су нам неопходни за DFT прорачуне (слика 23):

- 1) Први корак у фотокаталитичком процесу је формирање пара електрон–шупљина. Енергија потребна за овај корак одговара енергији забрањеног појаса. Када су у питању потенцијални теоријски дескриптори, овај корак се може проценити уколико се енергија забрањеног појаса E_{gap} , добијена помоћу DFT прорачуна пројектоване густине стања (PDOS), доведе у корелацију са експериментално измереним каталитичким перформансама. Очекује се да ће ужа забрањена зона одговарати већој ефикасности каталитичког процеса.
- 2) Наредни кораци реакције укључују формирање, интеракцију и десорпцију ОН радикала. Према приступу који су предложили Тран и сарадници [260], након што

је површински центар изложен фотоекситацији, претпоставља се да долази до тренутне реакције разлагања воде, па је количина ОН радикала генерисаних на површини еквивалентна укупном броју фотоекситованих центара.

- 3) Следећи корак укључује реверзибилну адсорпцију реагента, а након тога, адсорбовани реагент са ОН, пролази кроз процес десорпције и разлагања, остављајући слободно активно место за наставак процеса. За овај процес енергија везивања ОН радикала на површини катализатора мора бити у оквиру оптималних вредности – ни превелика, ни премала.

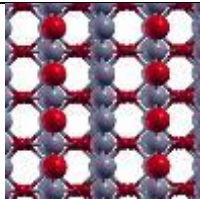
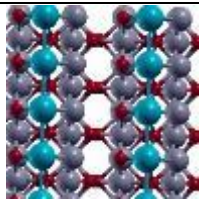
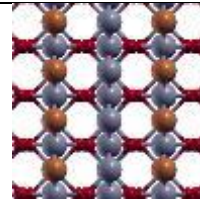
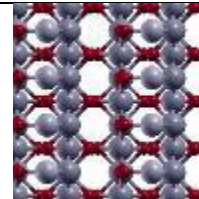
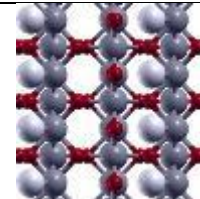
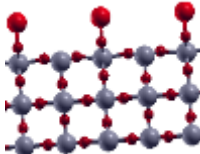
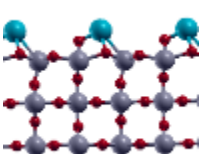
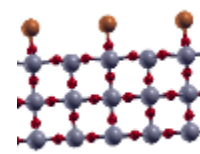
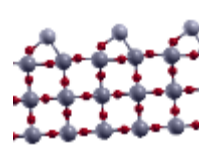
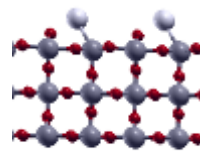


Слика 23. Приказ претпостављеног механизма фотокаталитичке оксидације путем интеракције са хидроксил-радикалом.

Допринос корака (2) и (3) може се проценити ако се DFT-израчуната енергија адсорпције ОН радикала ($E_{ads,OH}$) доведе у везу са експериментално измереним каталитичким перформансама. На основу горе наведених разматрања, изабрали смо DFT-израчунате вредности $E_{ads,OH}$ и пројекцију електронске густине стања (PDOS) за евалуацију као потенцијалне дескрипторе реактивности (M)TiO₂ фотокатализатора.

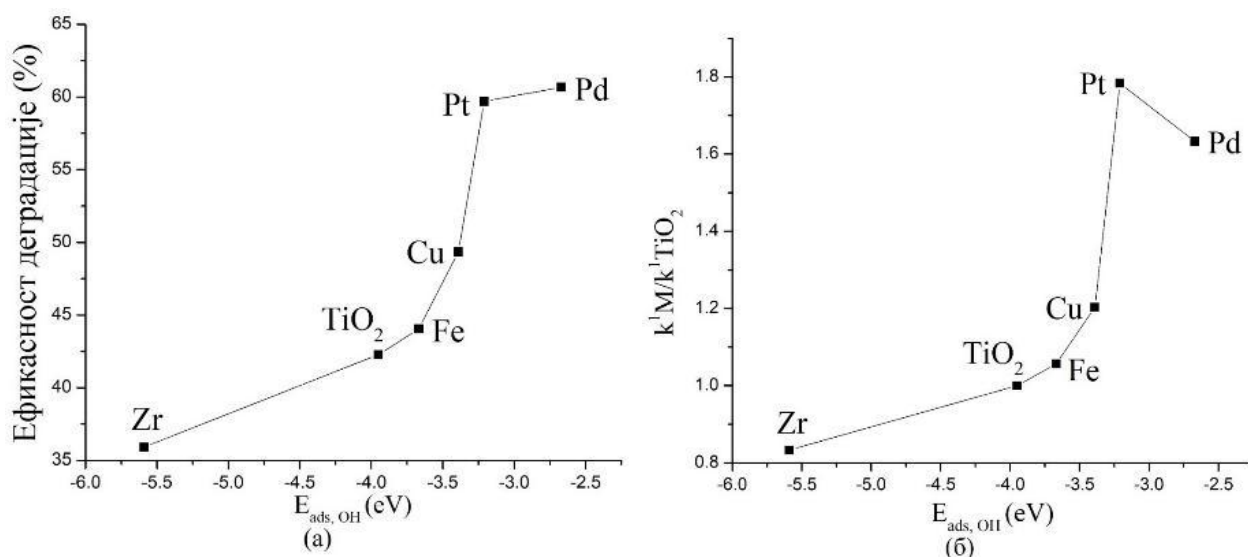
За DFT прорачуне, (M)TiO₂ катализатори су представљени као TiO₂(110) површинске плоче са адсорбованим металним атомима при покривености од 0,5 ML (монослоја енг. *ML Monolayer*), јер је TiO₂(110) најзаступљенија раван у свим узорцима, према XRPD мерењима (детаљи у одељку 5.2.1). Одабрана је 16-атомска ћелија, да би прорачуни били временски ефикасни и у складу са доступним рачунарским ресурсима. Оптимизоване структуре модела са адсорбованим металима дате су у табели 5.

Табела 5. DFT-оптимизоване структуре површине $\text{TiO}_2(110)$ са адсорбованим металом при 0,5 ML покривености, укључујући преференцијалне локације адсорпције метала, енергије адсорпције метала $E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$ и енергије адсорпције ОН радикала на врху металног места ($E_{\text{ads,OH}}$).

Метал	Fe	Zr	Cu	Pt	Pd
Поглед одозго					
Поглед са стране					
Адсорпционо место	О-врх	шупљина	О-врх	шупљина	шупљина
$E_{\text{TiO}_2-\text{M}}$ [eV]	-3,93	-6,06	-3,99	-4,94	-3,93

Енергија адсорпције ОН радикала на М-врх месту израчуната је на геометријски оптимизованим (М) TiO_2 површинама. На оптимизованој TiO_2 површини, Fe и Cu заузимају О-врх места, док су Zr, Pd и Pt у шупљини. $E_{\text{ads,OH}}$ је доведен у корелацију са одабраним експерименталним индикаторима деградације, који су максимална ефикасност разлагања и максимална стопа реакције за сваки (М) TiO_2 систем (слика 24).

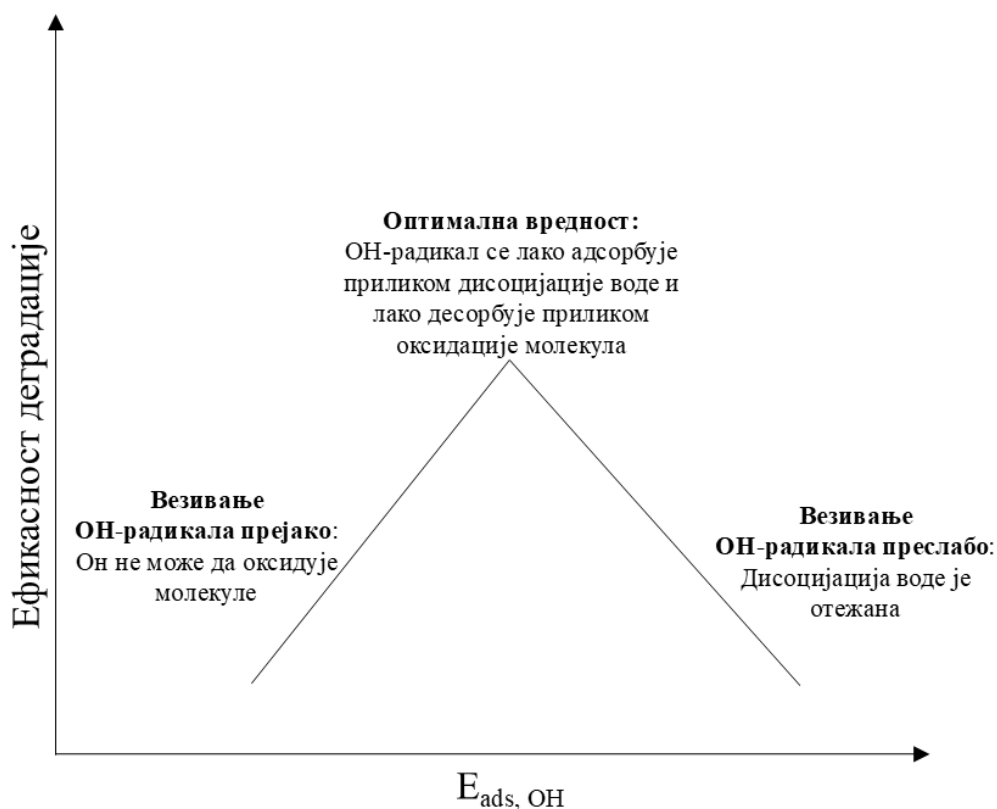
Максимална ефикасност разлагања или стопа реакције је изабрана као највећа вредност разлагања или највећа стопа реакције, међу 0,5, 1 и 2% (М) TiO_2 катализаторима. Детаљи експеримента разлагања дати су у одељку 5.3.1.



Слика 24. Однос између DFT-израчунате $E_{\text{ads,OH}}$ и (а) максималне ефикасности разлагања и (б) максималне стопе разлагања. У DFT улазним геометријама, ОН радикал је постављен на врх металног места.

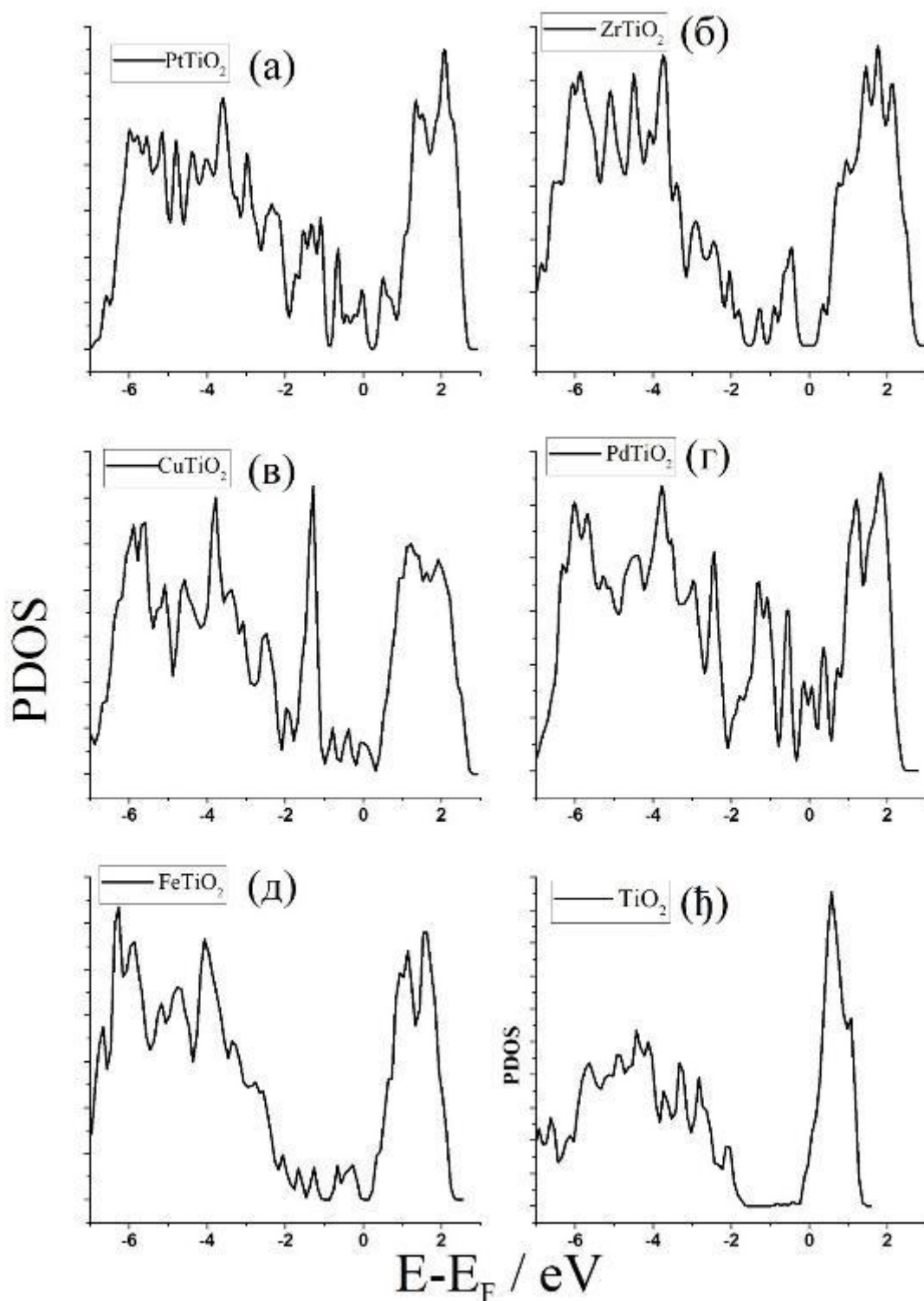
Са слике 24 је очигледно да се и стопа и ефикасност разлагања повећавају са смањењем снаге адсорпције ОН радикала на испитиваној површини. Слабија веза ОН радикала значи ефикасније разлагање. Повећање ефикасности разлагања и брзине реакције услед смањења DFT-израчунате $E_{ads,OH}$ на металом декорисаној TiO_2 површини потврђује кључну улогу хемијских површинских својстава и снаге везивања ОН радикала у реактивности за разградњу ципрофлоксацина.

Према уоченом тренду, слабије везивање ОН радикала убрзава десорпцију (корак 3). Штавише, према претходним литературним подацима о сличним процесима који укључују адсорпцију и десорпцију кисеоничних врста [261, 262], може се предложити да добијена зависност представља једну грану општије вулканске криве, што имплицира да вероватно постоји оптимална вредност енергије везивања ОН радикала за најбоље перформансе разлагања. Ако би се енергија везивања ОН радикала додатно смањила испод оптималне вредности, могло би се очекивати смањење перформанси разлагања због термодинамичке немогућности металног активног места да разложи молекул воде (слика 25).



Слика 25. Претпостављени општи облик зависности перформанси TiO_2 фотокатализатора са депонованим *d*-металом од енергије везивања хидроксил-радикала на површини катализатора.

Да би се оценила структура PDOS као потенцијални каталитички дескриптор, DFT-израчунате PDOS структуре представљене су за чист TiO_2 и све (M) TiO_2 површинске моделе (слика 26).



Слика 26. PDOS структуре (Pt)TiO₂ (а), (Zr)TiO₂ (б), (Cu)TiO₂ (в), (Pd)TiO₂ (г), (Fe)TiO₂ (д) и чист TiO₂ (е).

У већини студија које се баве фотокаталитичким разлагањем помоћу (M)TiO₂ материјала, предложена побољшања у поређењу са чистим TiO₂ приписују се модификацији оптичких својстава катализатора, смањењу енергије забрањеног појаса, што доводи до ефикаснијег стварања активних места [263].

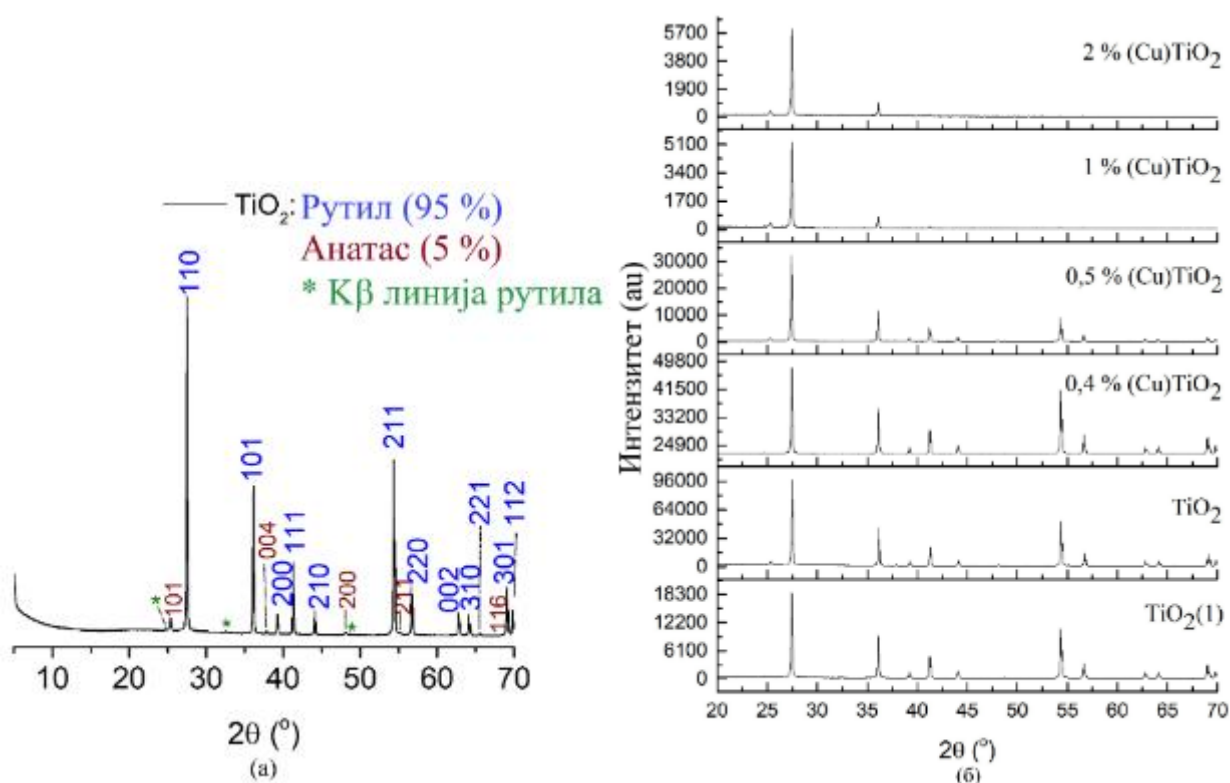
Међутим, користећи предложене моделе површина са релативно високим (M)TiO₂ односом и покривеношћу метала од 0,5 ML, није могуће закључити о систематском утицају депонованог метала на структуру забрањеног појаса. Наш модел генерално указује да

површина катализатора локално, у близини великих металних атома попут Pd и Pt или при високој покривености депонованим металима, стиче метални карактер.

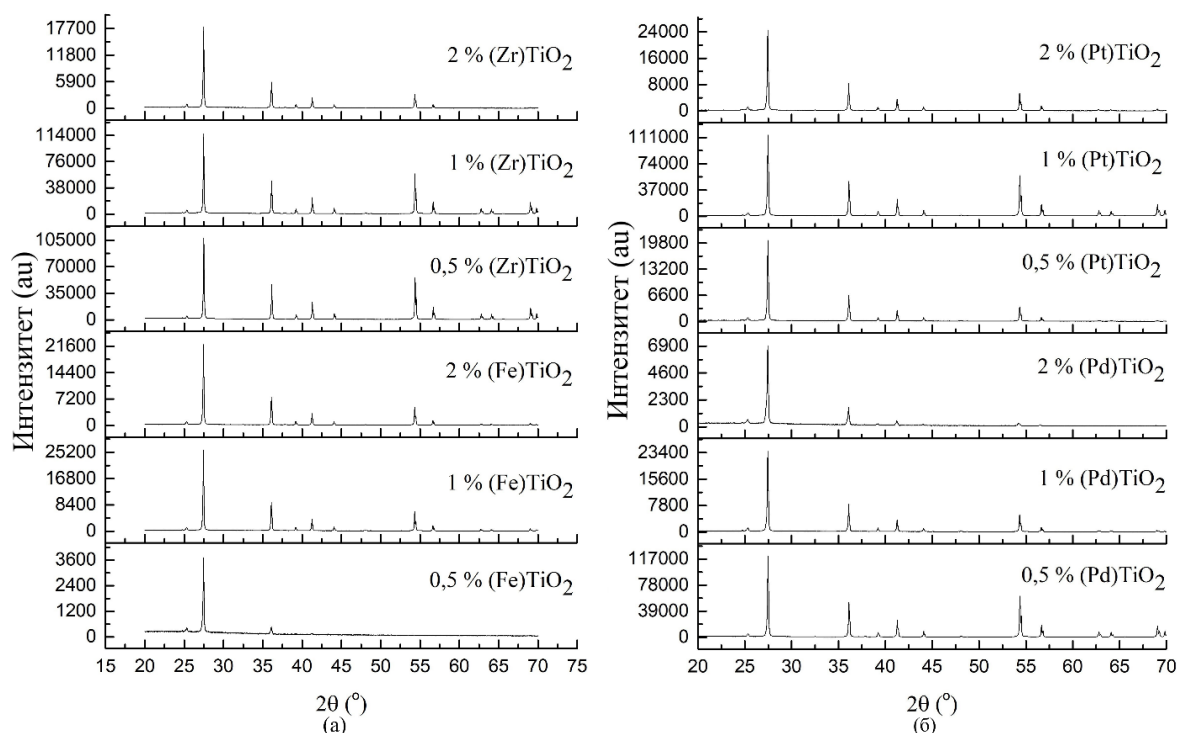
4.2. Карактеризација фотокатализатора

4.2.1. Дифракција рендгенских зрака на праху (XRPD)

XRPD дифрактограми (слике 27 и 28) показују да су узорци модификованих (M)TiO₂ изузетно слични чистом TiO₂. Добра усаглашеност са JCPDS #9015662 истиче да припремљени материјали 0,4% (Cu)TiO₂ и TiO₂ (1) кристалишу у тетрагоналној просторној групи *P4₂/mnm* као чиста рутилна фаза титан-диоксида. С друге стране, резултати за други припремљени TiO₂ прах и његове модификације показују да су све рефлексије индексирани унутар фазе рутила (ПДФ картица број 21-1276) и анатаса (ПДФ картица број 21-1272). На основу релативног односа интензитета свих пикова и вредности коефицијента I/I_{cor} (енг. *RIR* [76]) за предложене ПДФ картице, процењено је да удео анатас фазе није већи од 5 тежинских процената. XRPD дифрактограми одговарајућих прахова, металом украшених TiO₂, приказани на сликама 27 и 28 показују да нема додатних рефлексија које су детектоване, вероватно због веома малог молског удела депонованог метала и/или лоше кристалности било које повезане фазе. Обрасци такође показују да кристална структура TiO₂ остаје стабилна након модификације са *d*-металима.



Слика 27. XRPD дифрактограми за чист TiO₂ са заступљеним равнима и фазама (а) и чисте узорке TiO₂ и модификоване катализаторе (Cu)TiO₂ (б).



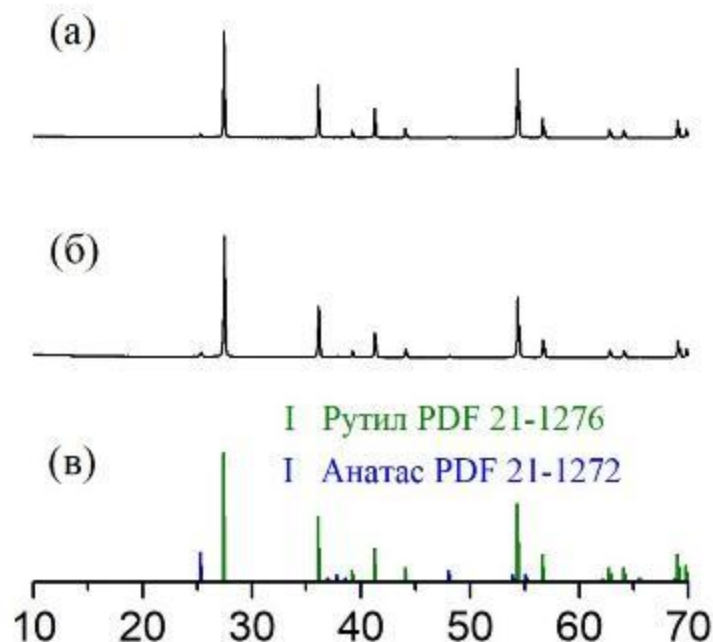
Слика 28. XRPD дифрактограми за (Fe)TiO₂ и (Zr)TiO₂ (а), (Pd)TiO₂ и (Pt)TiO₂ (б).

Параметри решетке одређени су на основу положаја рефлексија коришћењем програма PowderCell [255]. Средња величина кристалита израчуната је применом Шерерове (енг. *Scherrer*) класичне једначине [256]. Величина кристалита TiO₂ (табела 6) је процењена из ширине на половини висине (енг. *FWHM* - *full-width at half-maximum*) линије рутила (110). Као што се може видети на основу података из табеле 6, постоје само мале разлике у кристалним својствима ових материјала, при чему су кристалити нешто већи у узорцима 0,4% и 0,5% (Cu)TiO₂ и 1% (Fe)TiO₂.

Табела 6. Величина кристалита и параметри решетке припремљених материјала чистих и металима модификованим TiO₂.

Фотокатализатор	Молски удео (%)	Параметри ћелије		Величина кристалита (nm)
		a (Å)	c (Å)	
TiO ₂ (1)	-	4,5927	2,9596	69
	-	4,5946	2,9598	71
	0,4	4,5933	2,9591	75.1
(Cu)TiO ₂	0,5	4,5910	2,9574	72
	1	4,5976	2,9623	64
	2	4,5981	2,9614	65
(Fe)TiO ₂	0,5	4,5986	2,9639	64
	1	4,5937	2,9584	73
	2	4,5903	2,9576	65
(Pd)TiO ₂	0,5	4,5935	2,9594	68
	1	4,5948	2,9586	67
	2	4,5989	2,9636	65
(Pt)TiO ₂	0,5	4,5936	2,9586	53
	1	4,5950	2,9599	56
	2	4,5931	2,9581	67
(Zr)TiO ₂	0,5	4,5943	2,9594	70
	1	4,5942	2,9596	71
	2	4,5943	2,9594	65

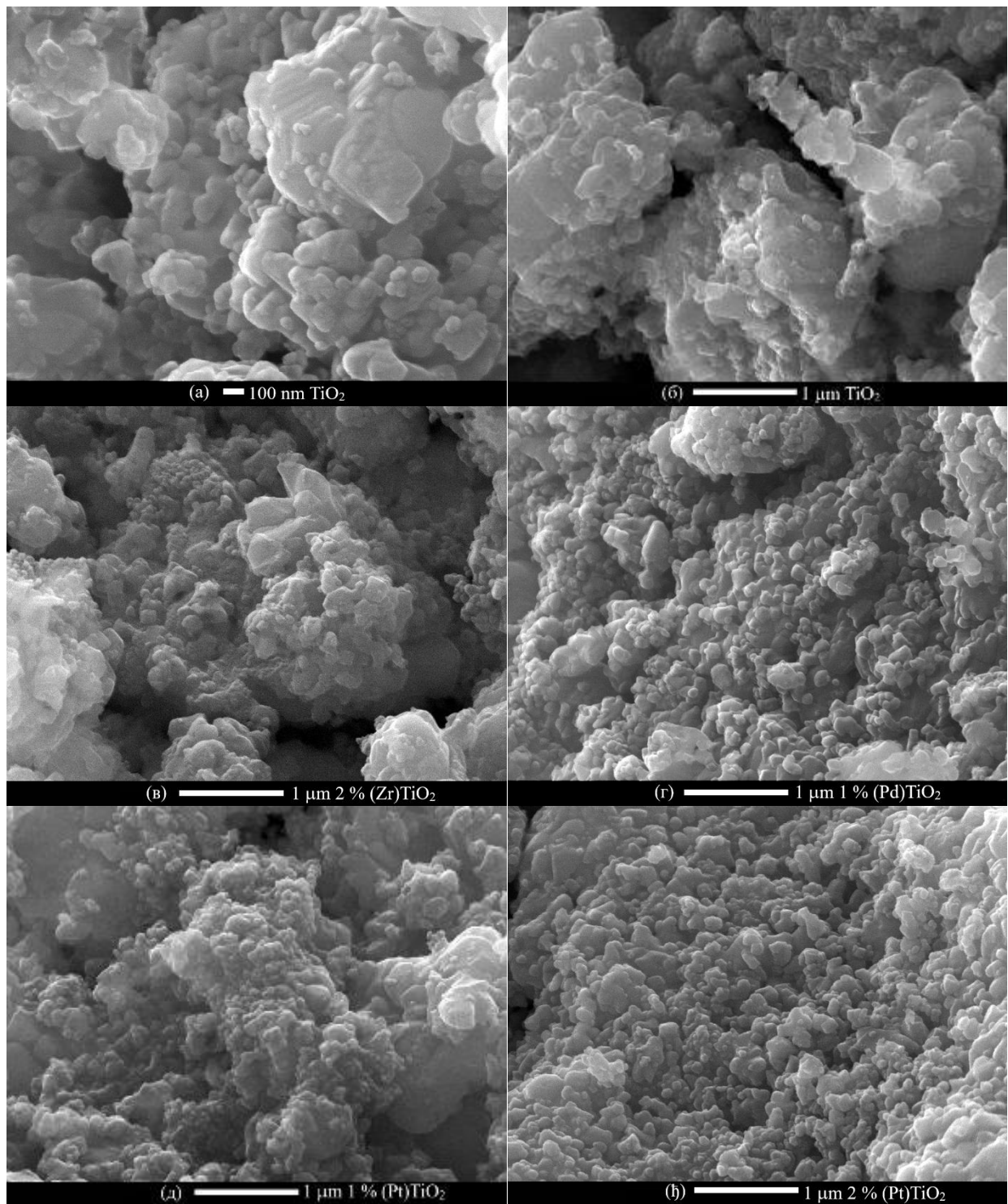
Фотокаталитичка реакција не изазива приметне промене у кристалној структури TiO_2 , што је потврђено *ex situ* XRPD мерењима. Дифрактограми катализатора снимљени након фотокаталитичке реакције упоређени су са онима добијеним пре реакције, као и са референтним подацима из базе. Анализа није показала значајна одступања у положају и интензитету дифракционих линија, што указује на очување кристалне структуре током процеса. Ови резултати потврђују да фотокатализа није довела до фазних трансформација или структурних оштећења TiO_2 , чиме се додатно потврђује његова стабилност у испитиваним реакционим условима (слика 29).



Слика 29. XRPD дифрактограми за $(\text{Pt})\text{TiO}_2$ након фотокаталитичке реакције (а), пре реакције $(\text{Pt})\text{TiO}_2$ (б) и рефлексија одговарајућих PDF картица (в).

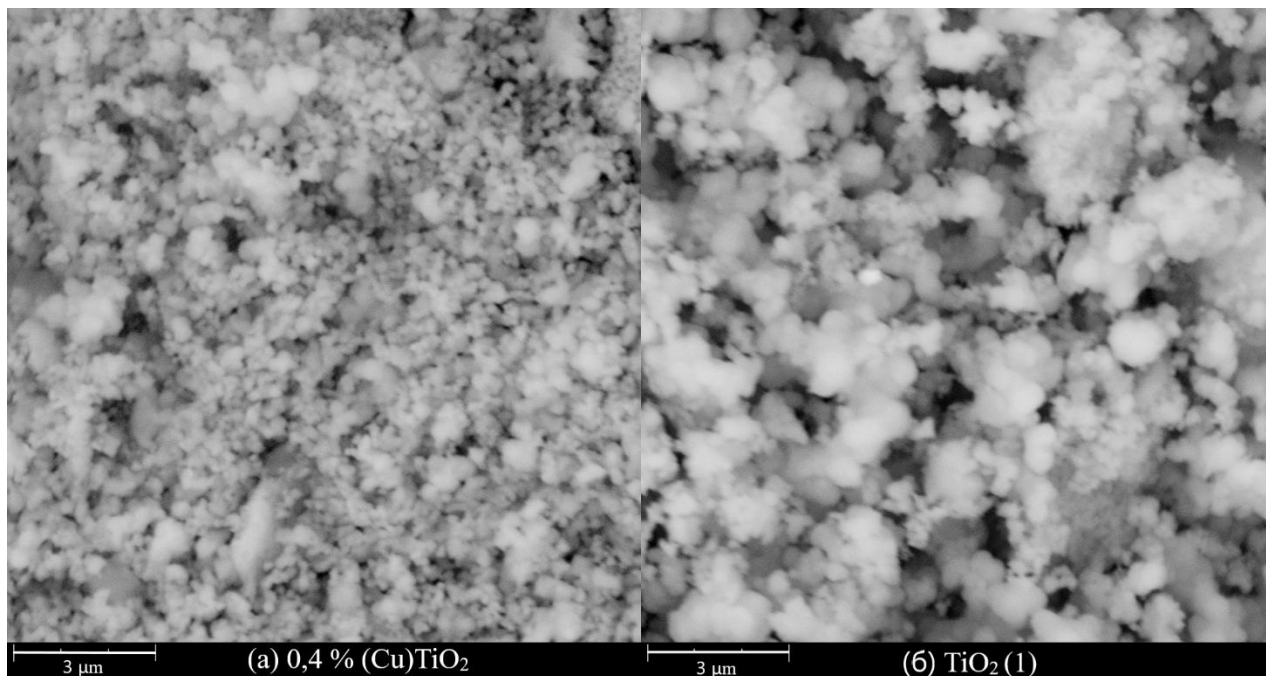
4.2.2. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

SEM микроснимци чистог TiO_2 и TiO_2 модификованог Pt, Pd и Zr приказани су на слици 30. Микрограф чистог TiO_2 потврђује постојање већих агрегата наночестица величине око 1 микрометар, са израженим карактеристикама финије структуре на површини, у опсегу величина од 20-100 nm (слика 30а и 30б). Таложење метала доводи до појаве фино структурираних зрна у распону величина од 20-30 nm, што указује на боље развијену површину у односу на чист TiO_2 .



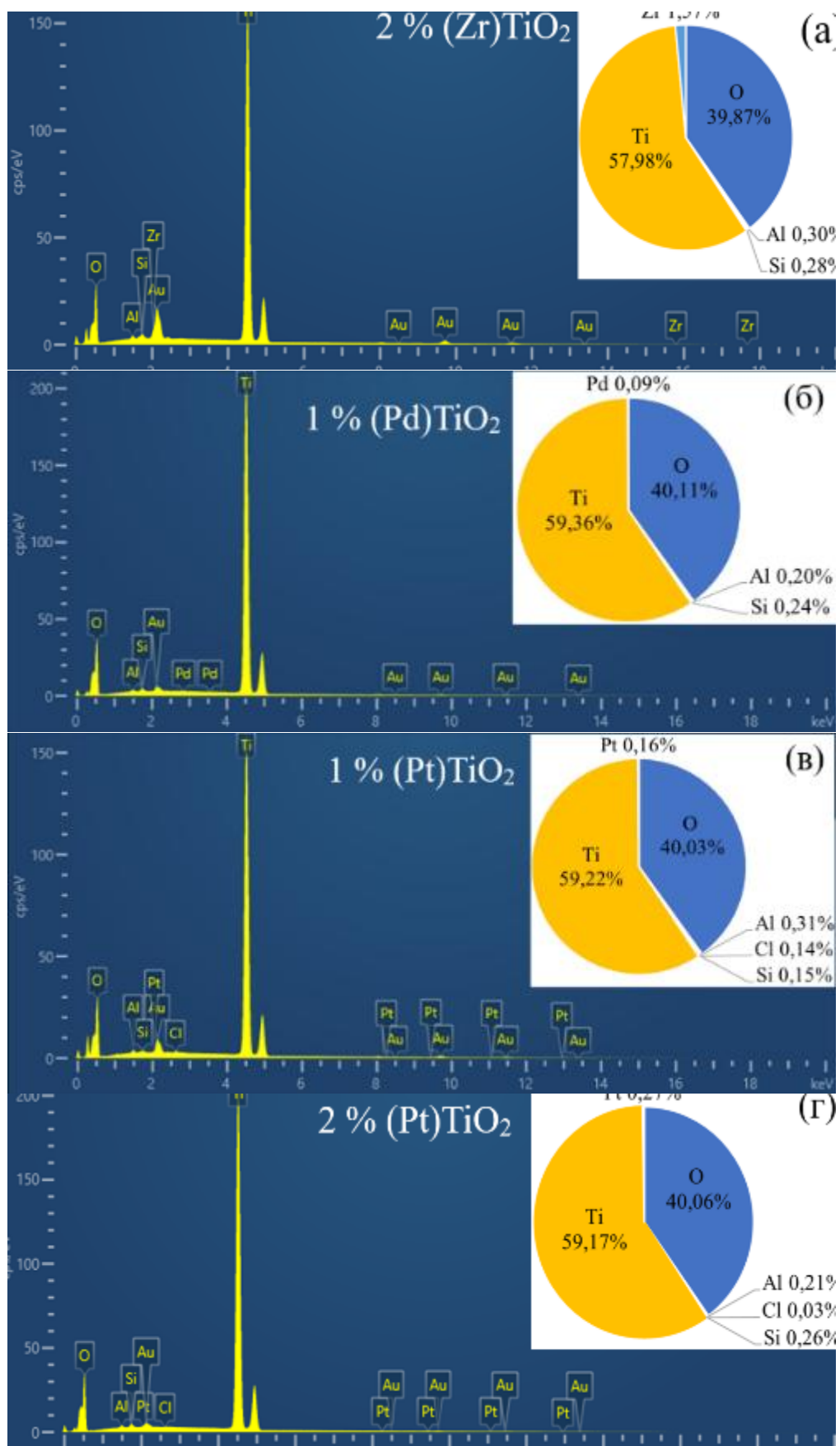
Слика 30. SEM слике репрезентативних катализатора (а) TiO_2 увећање 50.000 пута, (б) TiO_2 , (ц) 2% (Zr) TiO_2 , (д) 1% (Pd) TiO_2 , (е) 1% (Pt) TiO_2 и (ф) 2% (Pt) TiO_2 увећања 25.000 пута.

SEM снимци (слика 31) чистог TiO_2 (1) и 0,4% (Cu) TiO_2 откривају агломерате променљивог облика сферних наночестица пречника око 1 μm . Узорак 0,4 % (Cu) TiO_2 показује сличну структуру, иако је просечна величина агломерата мања у поређењу са чистим TiO_2 (1). Просечан пречник наносфера у 0,4% (Cu) TiO_2 је такође нижи у поређењу са чистим TiO_2 (1) (око 100 nm), упоредив са просечном величином кристалита добијеном *Debye–Scherrer* анализом.



Слика 31. SEM слике (а) 0,4% (Cu)TiO₂ и (б) чист TiO₂ (1) при увећању 20.000 пута.

У свим анализираним узорцима TiO₂ је, као што је и очекивано, присутан у највећој количини (слика 32). У узорку 2% (Zr)TiO₂ цирконијум је заступљен у 1,57 масених процената, у узорку од 1% (Pd)TiO₂ масени проценат паладијума је 0,09, а масени проценат платине у узорку 1% (Pt)TiO₂ и 2% (Pt)TiO₂ износи 0,16 и 0,27 редом. Појаве злата и алуминијума у анализираним узорцима је последица припреме узорка за SEM-EDS анализу. Злато је коришћено за напаривање узорка, како би материјал био проводан, а носач нанетих узорака је од алуминијума. Присуство силицијума и хлора вероватно је последица синтезе самог катализатора, коришћених супстанци и посуђа.

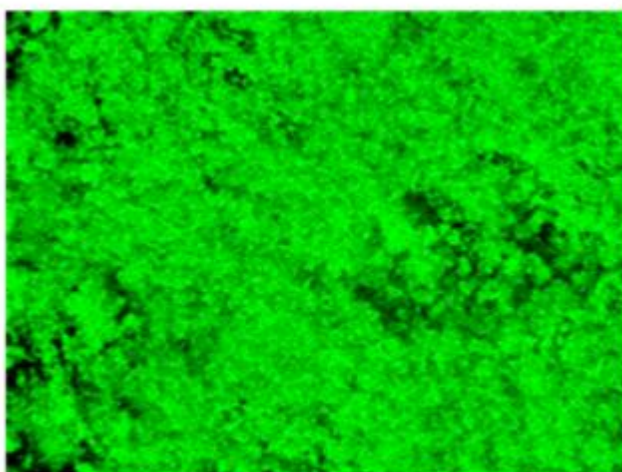


Слика 32. SEM-EDS спектри и нормализована количина елемената из EDS анализе (а) 2% (Zr)TiO₂, (б) 1% (Pd)TiO₂, (в) 1% (Pt)TiO₂ и (г) 2% (Pt)TiO₂.

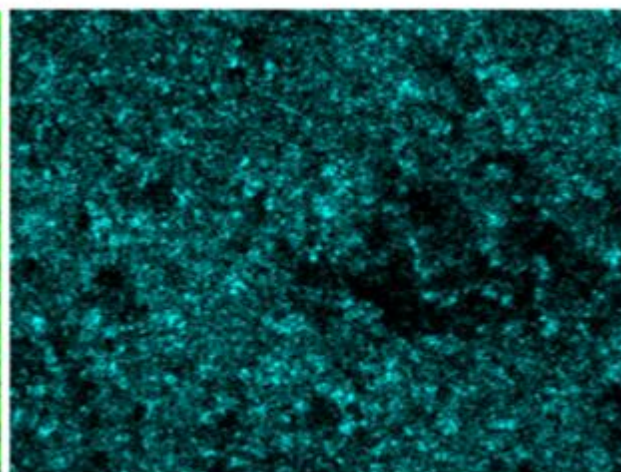
Добијени резултати из EDS података (слике 33-36) потврђују присуство честица металне депозиције, хомогено распоређених, на површини модификованих TiO_2 фотокатализатора. С друге стране, коначна количина метала на површини зависи од афинитета хемијског везивања између депонованог метала и површине TiO_2 и у просеку је неколико пута нижа у поређењу са нивоом почетне концентрације метала.



2 % (Zr) TiO_2



Ti

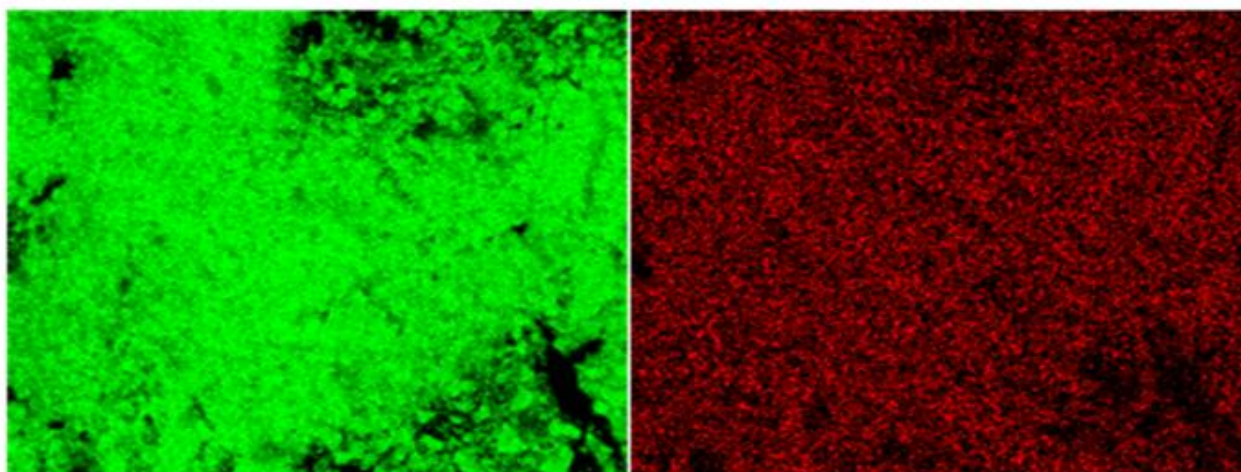


Zr

Слика 33. Елементарне мапе и расподела метала за 2% (Zr) TiO_2 .



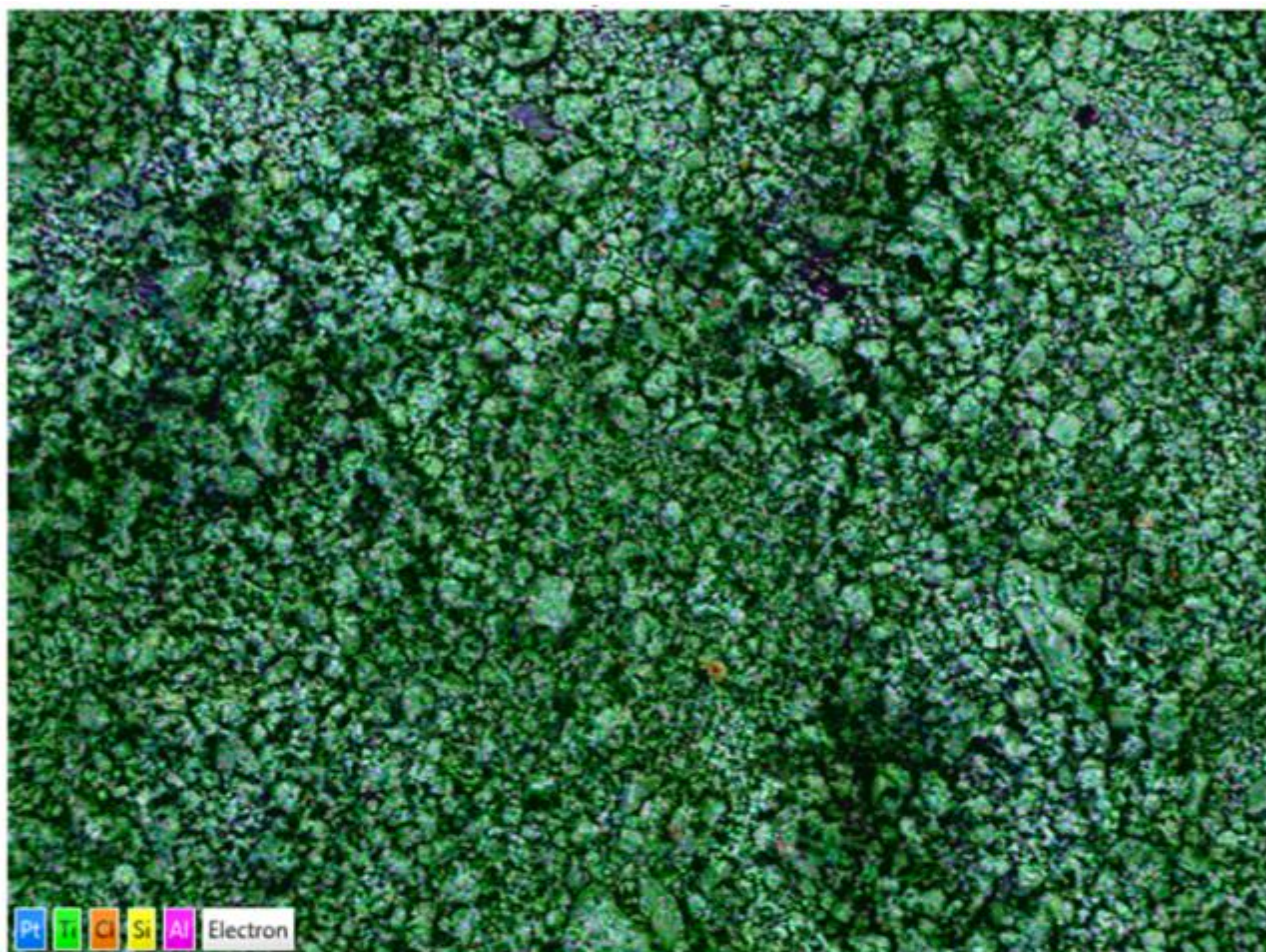
1 % (Pd)TiO₂



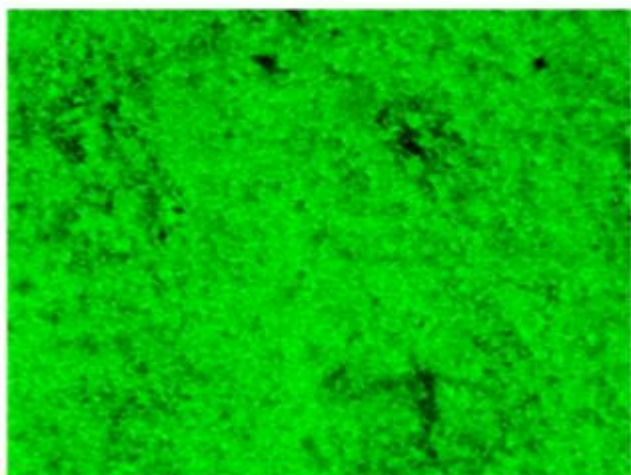
Ti

Pd

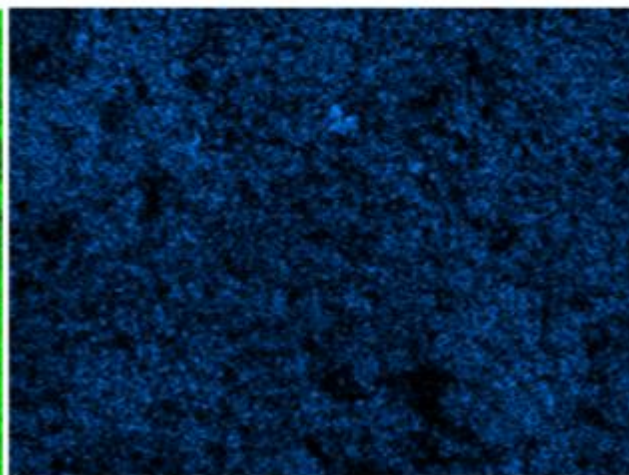
Слика 34. Елементарне мапе и расподела метала за 1% (Pd)TiO₂.



1 % (Pt)TiO₂

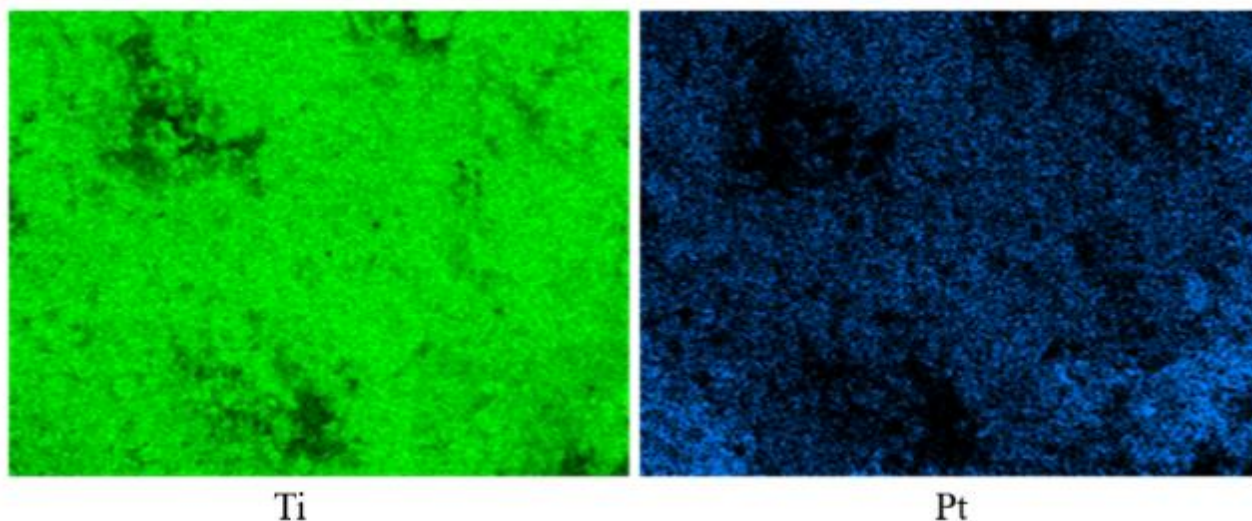


Ti



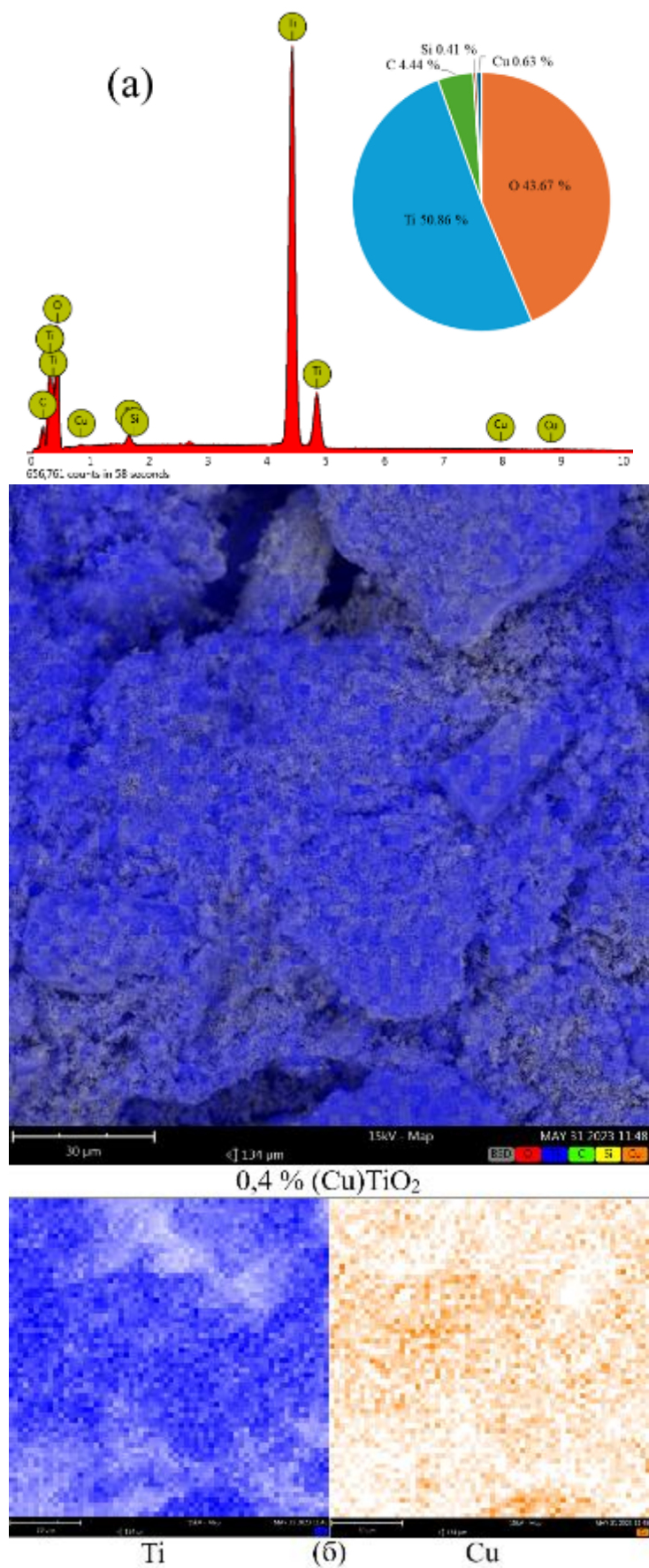
Pt

Слика 35. Елементарне мапе и расподела метала за 1% (Pt)TiO₂.



Слика 36. Елементарне мапе и расподела метала за 2% (Pt)TiO₂.

Узорак 0,4% (Cu)TiO₂ као што је наведено, сниман је на другом уређају (слика 37). Резултати EDS анализе показују да је, поново као и у другим фотокатализаторима, највише заступљен TiO₂, бакар је заступљен у масеном проценту од 0,63% (слика 37a). Појава угљеника у узорку је од угљеничног носача на који је нанесен узорак приликом снимања, а силицијум је поново последица синтезе катализатора. Добијени резултати из EDS података потврђују присуство депозиције бакра, који је хомогено распоређен на површини модификованог TiO₂ фотокатализатора (слика 37b).



Слика 37. (а) SEM-EDS спектри и нормализована количина елемената из EDS анализе и (б) елементарне мапе и расподела метала за 0,4% (Cu)TiO₂.

4.2.3. Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OS)

За детаљнију карактеризацију и одређивање количине и расподеле метала на титан(IV)-оксиду, извршено је још једно експериментално мерење. У ту сврху, сваки (M)TiO₂ катализатор је припремљен са три улазне концентрације метала (0,5, 1 и 2% метала), а експериментална анализа је спроведена коришћењем оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме. ICP-OES је примењен за квантитативно одређивање укупног садржаја метала, док су добијени подаци даље коришћени за процену површинске покривености металом (табела 7). Покривеност TiO₂ металом (Θ) је процењена као број атома метала по квадратном ангстрему површине TiO₂. Моларна површина TiO₂ је израчуната под претпоставком да 1 mol TiO₂ чине сфере пречника 50 nm (једначине (44 и 45)).

$$\Theta \approx \frac{m_{\text{метала}}}{S_{\text{TiO}_2} \cdot M_{\text{метала}}} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot d_{\text{TiO}_2} \cdot \gamma_{\text{ICP-OES}} \cdot N_A}{4 \cdot r^2 \cdot \pi \cdot M_{\text{метала}}} \quad (44)$$

$$\Theta \approx \frac{\frac{4}{3} \cdot r \cdot d_{\text{TiO}_2} \cdot \gamma_{\text{ICP-OES}} \cdot N_A}{4M_{\text{метала}}} \quad (45)$$

У једначини r представља просечан полупречник TiO₂ сфере, процењен из SEM микрографија ($R \approx 25$ nm), d_{TiO_2} је густина TiO₂ у рутилној форми ($4,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), $\gamma_{\text{ICP-OES}}$ је масена концентрација метала у узорку TiO₂ добијена ICP-OES анализом ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), $M_{\text{метал}}$ је моларна маса метала и N_A је Авогадров број.

Табела 7. Експериментално детектоване вредности нивоа депонованог метала, израчуната покривеност и очекивано стање.

TiO ₂ -M	Fe	Zr	Cu	Pt	Pd
Највиши детектовани ниво метала (масени %)	0,51 ^a	1,60 ^b	1,73 ^a	0,23 ^a	0,11 ^a
Највиша процењена покривеност (атом/nm ²)	10-11	20	32	1-2	1-2
Очекивано стање	Fe-O _x фаза, агломерисана	Zr-O _x фаза, агломерисана	Cu-O _x фаза, танак слој	Једноатомско стање	Једноатомско стање

^a ICP-OES мерење, ^b SEM-EDS мерење.

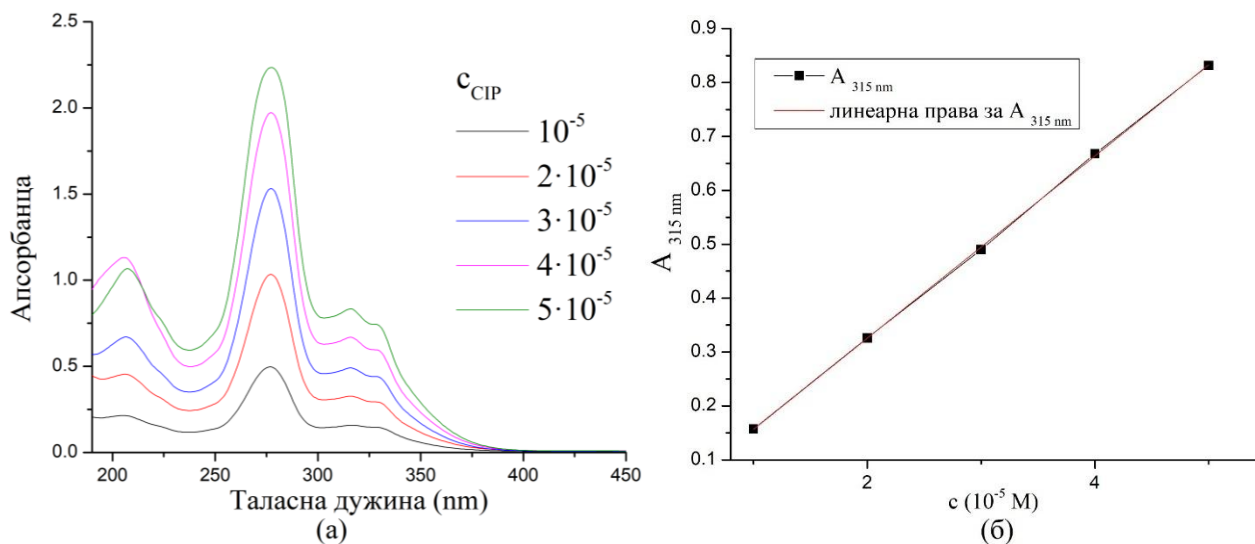
Упркос веома ниској покривености Pd и Pt – само 1–2 атома по nm², чак и при највишим улазним концентрацијама метала од 2% – ови фотокатализатори показују највећу фотокаталитичку активност међу свим испитиваним катализаторима. Резултати су потврђени EDS спектрима и мапама (слике 32, 34-36). Ови подаци истичу значај појединачних атомских центара као кључних тачака у којима се хидроксилни радикали ефикасно генеришу и десорбују током фотокаталитичког процеса.

Резултати генерално потврђују да ће се високо кохезивни метали, као што је Pt таложити у веома малим количинама и слабо интераговати са подлогом, док се од метала са нижом кохезивношћу и високим афинитетом за везивање за TiO₂(110), попут Cu, очекује да формирају танке слојеве. Међутим, независно од њиховог површинског стања, испитивани метали доприносе каталитичкој активности материјала на исти начин, кроз претходно

предложеном модификацију реактивности ОН радикала. Овај ефекат је најизраженији у случају депонованих Pt и Pd, где појединачни атоми показују изузетну моћ у процесу цепања воде.

4.3. Фотокаталитичка деградација

Да би се одредила промена концентрације ципрофлоксацина у растворима током испитивања фотодеградације, коришћена је UV-Vis спектрофотометрија. У ту сврху, прво је снимљен калибрациони график на основу серије стандардних раствора познатих концентрација, чиме је успостављена линеарна зависност између апсорбанце и концентрације. Овај калибрациони график представљен је на таласној дужини од 315 nm (слика 38), што омогућава квантитативну анализу ципрофлоксацина у узорцима.

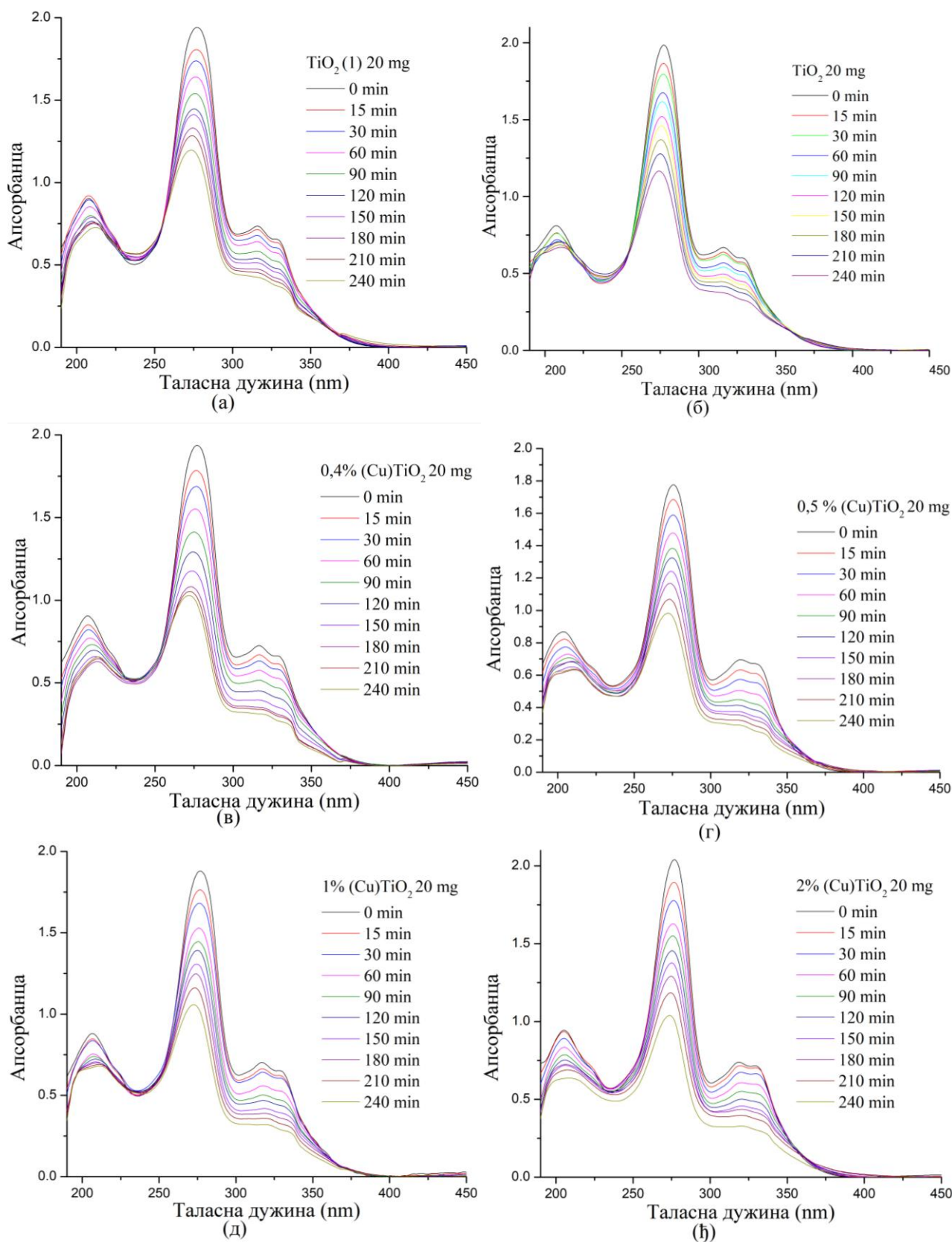


Слика 38. UV-Vis спектри комерцијалног CIP раствора у концентрационом опсегу $1 - 5 \cdot 10^{-5}$ M (а) и калибрациони график на 315 nm (б).

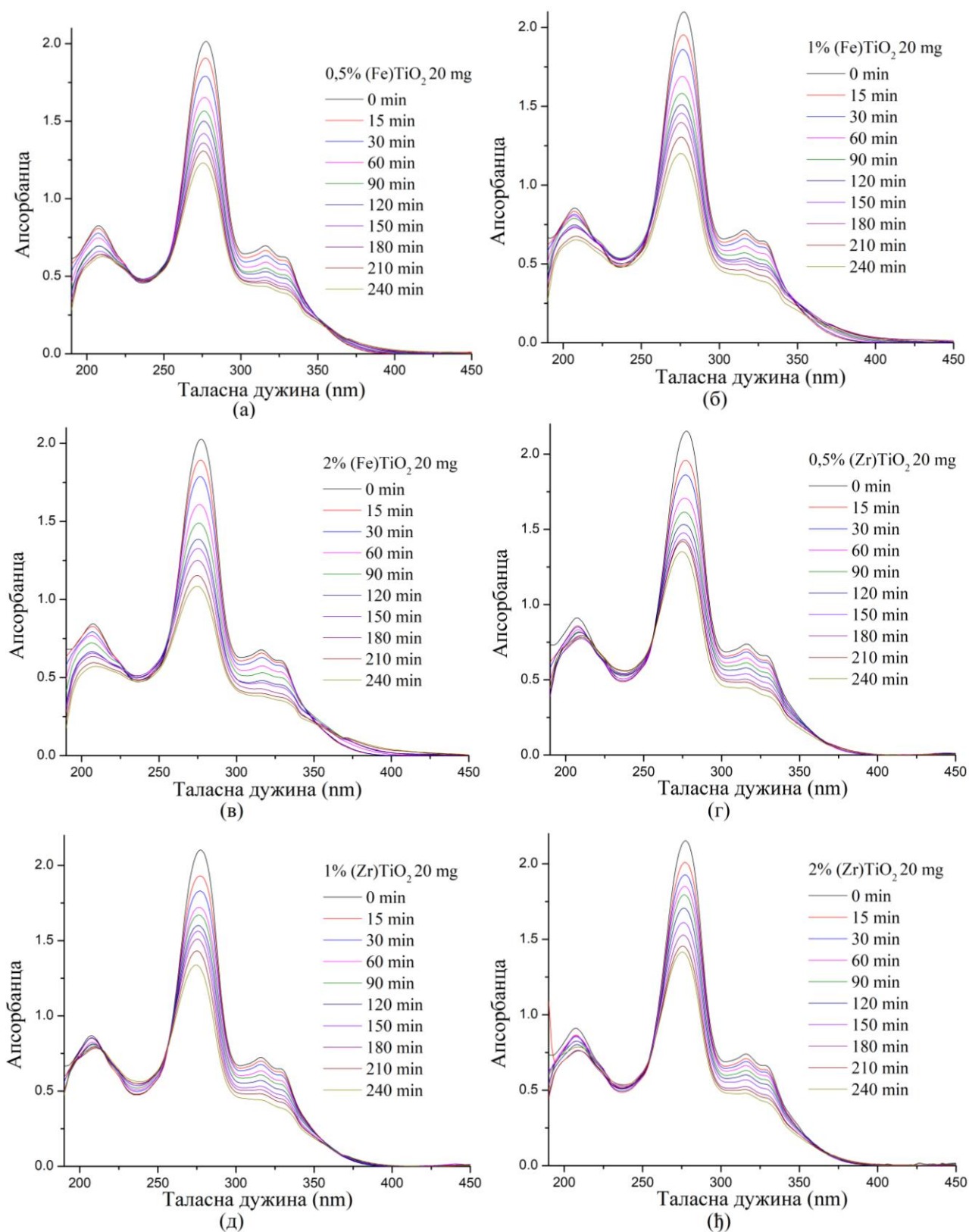
Степен разградње ципрофлоксацина током фотодеградационог процеса праћен је одређивањем промене његове концентрације у времену. Ефикасност разградње у одређеном тренутку (t) израчуната је на основу смањења концентрације ципрофлоксацина у односу на почетну вредност, користећи стехиометријску зависност дефинисану једначином (46). Ова метода омогућава квантитативну процену напретка разградње и процену ефикасности примењеног фотокаталитичког система.

$$\text{Ефикасност разградње} = \frac{C_{(t=0)} - C_{(t)}}{C_{(t=0)}} \cdot 100\% \quad (46)$$

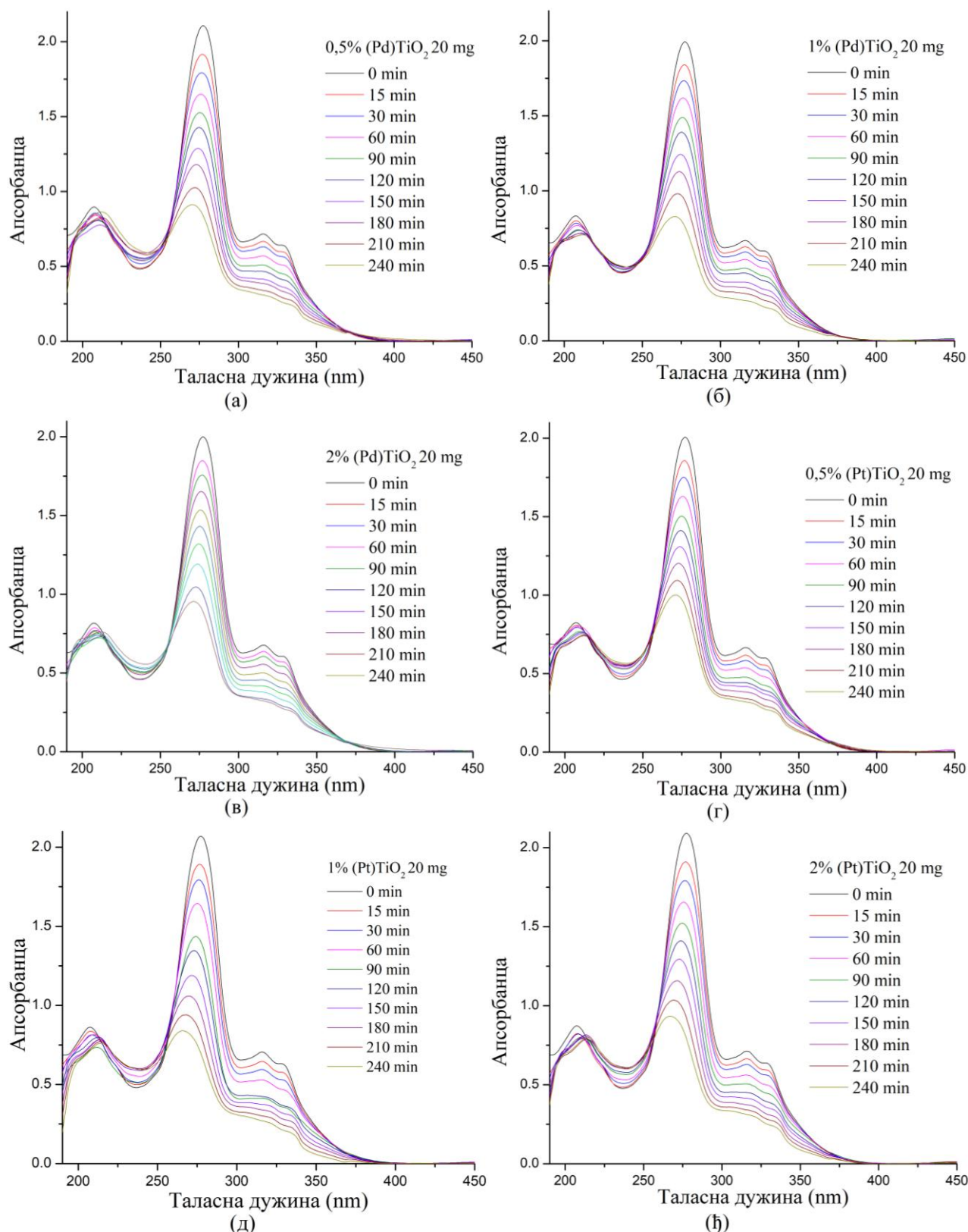
Припремљени фотокатализатори примењени су за разградњу комерцијалног раствора ципрофлоксацина за инфузију. UV-Vis спектри $4,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) раствора ципрофлоксацина током 240 минута фото-третмана са 20 mg чистих титан(IV)-оксида и металом модификованих катализатора (слике 39-41).



Слика 39. UV-Vis спектри раствора ципрофлоксацина почетне концентрације $4,75 \cdot 10^{-4}$ M током 240 минута фотокаталитичке деградације са 20 mg TiO_2 (1) (a), TiO_2 (б), 0,4% (Cu) TiO_2 (в) 0,5% (Cu) TiO_2 (г) 1% (Cu) TiO_2 (д), 2% (Cu) TiO_2 (ђ).



Слика 40. UV-Vis спектри раствора ципрофлоксацина почетне концентрације $4,75 \cdot 10^{-4}$ М током 240 минута фотокаталитичке деградације са 20 mg 0,5% (Fe)TiO₂ (а), 1% (Fe)TiO₂ (б), 2% (Fe)TiO₂ (в), 0,5% (Zr)TiO₂ (г), 1% (Zr)TiO₂ (д), 2% (Zr)TiO₂ (ђ).

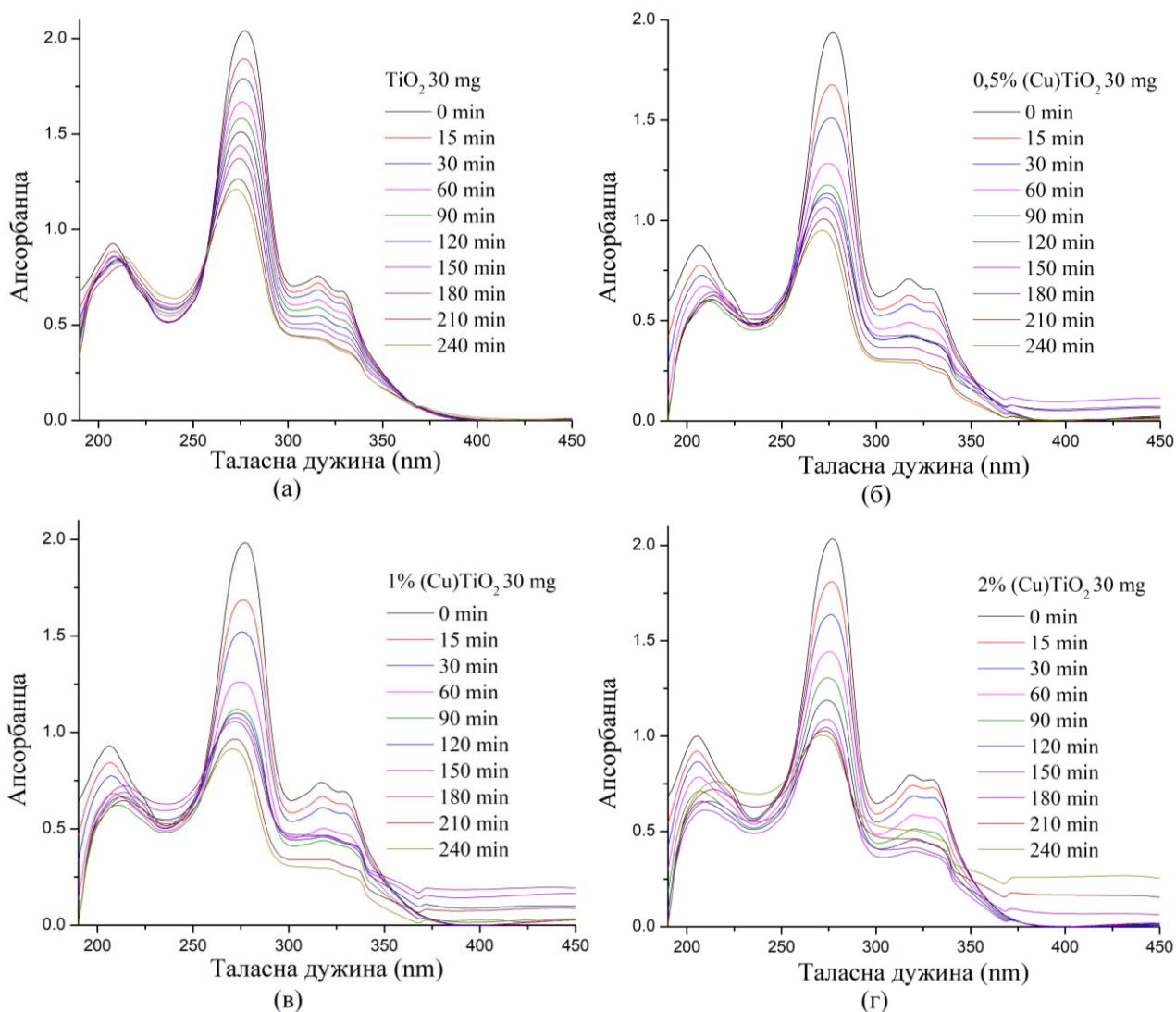


Слика 41. UV-Vis спектри раствора ципрофлоксацина почетне концентрације $4,75 \cdot 10^{-4}$ M током 240 минута фотокаталитичке деградације са 20 mg 0,5% (Pd) TiO₂ (а), 1% (Pd) TiO₂ (б), 2% (Pd) TiO₂ (в), 0,5% (Pt) TiO₂ (г), 1% (Pt) TiO₂ (д), 2% (Pt) TiO₂ (е).

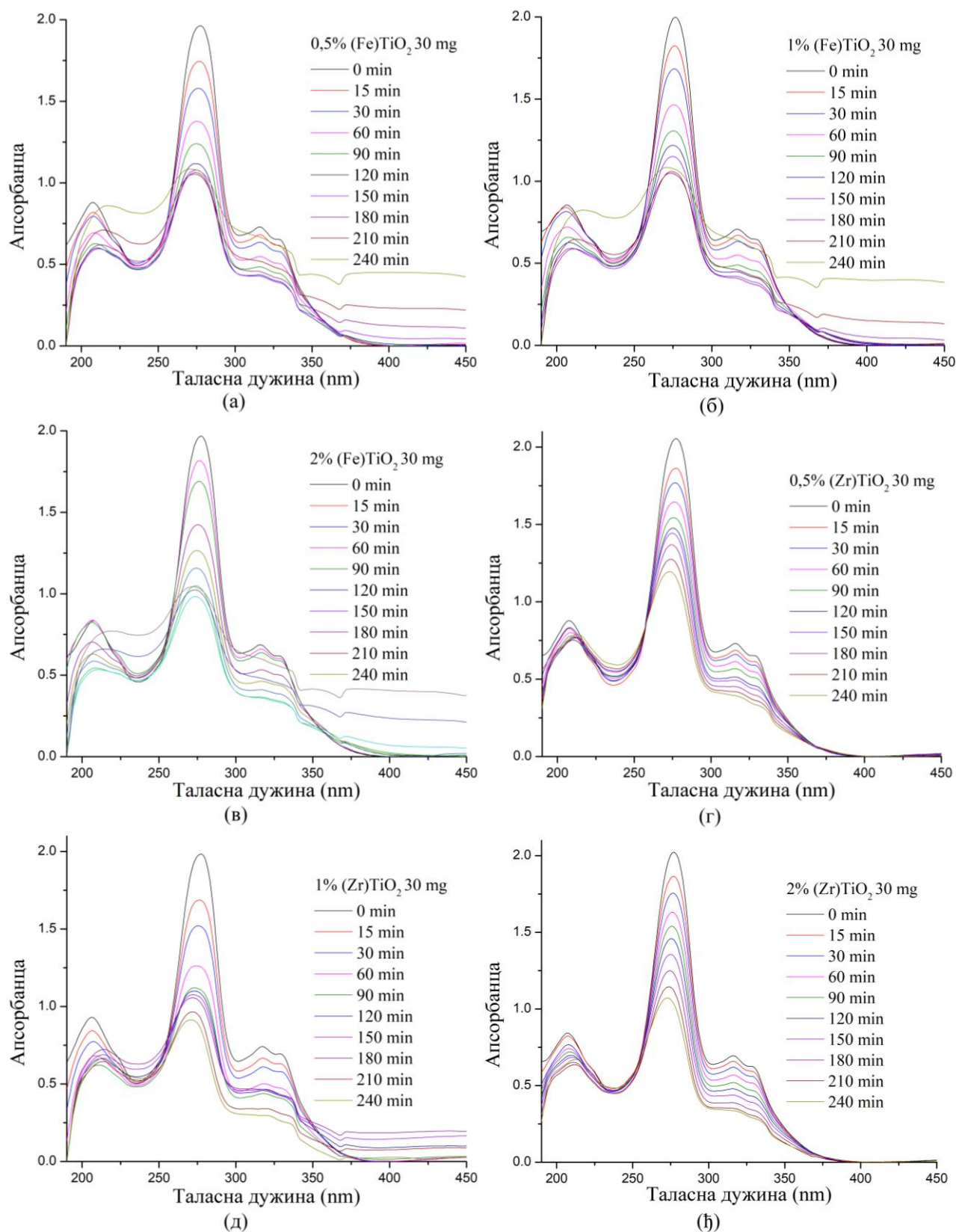
UV-Vis спектри (слике 39-41) потврђују да се карактеристичан максимум апсорпције ципрофлоксацина, на око 277 nm, смањује с временом због фотодеградације. Постепено померање максимума апсорпције улево, као и постојање области преклапања спектра на око

200-270 nm упућују на формирање продуката разградње који су структурно слични ципрофлоксацину.

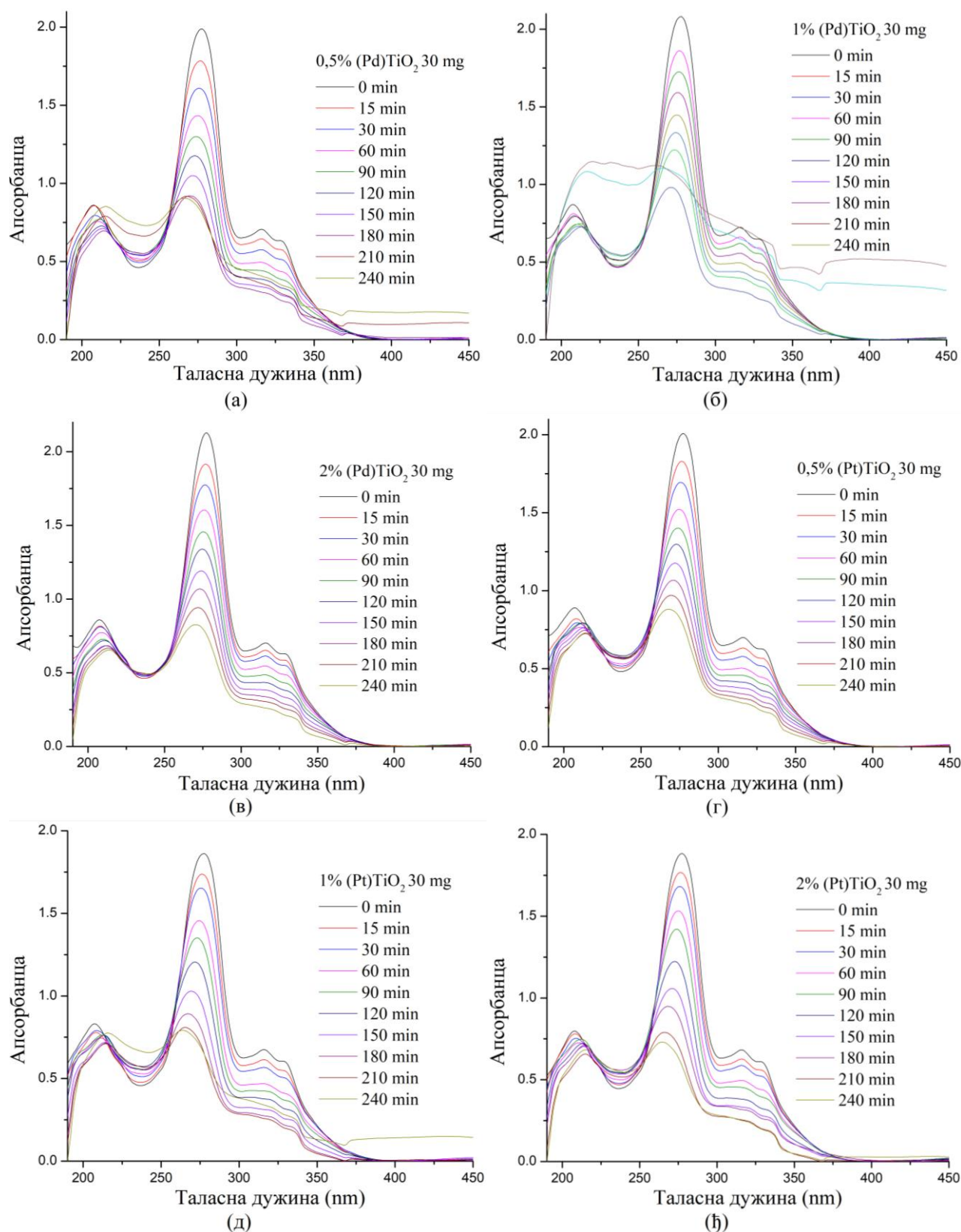
Фотодеградација истог раствора, али са 30 mg фотокатализатора дала је нешто другачије резултате који су приказани на сликама 42-44. У фотодеградацији ципрофлоксацина са 30 mg фотокатализатора, најмање ефикасан је чист TiO_2 , а затим $(\text{Zr})\text{TiO}_2$ са моларним уделом од 0,5%. Висока концентрација фотокатализатора резултира брзом и ефикасном деградацијом ципрофлоксацина након једног сата, а *UV-Vis* спектроскопија није погодна за праћење деградације. Стога смо одлучили да наставимо са истраживањем са 20 mg фотокатализатора, јер даје поузданије и прецизније резултате.



Слика 42. *UV-Vis* спектри раствора ципрофлоксацина почетне концентрације $4,75 \cdot 10^{-4}$ М током 240 минута фотокаталитичке деградације са 30 mg чистог TiO_2 (а), 0,5% $(\text{Cu})\text{TiO}_2$ (б), 1% $(\text{Cu})\text{TiO}_2$ (в), 2% $(\text{Cu})\text{TiO}_2$ (г).

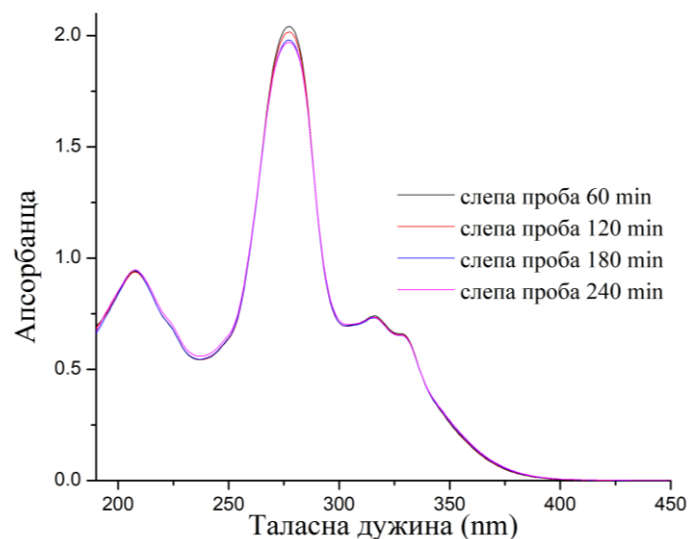


Слика 43. UV-Vis спектри раствора ципрофлоксацина почетне концентрације $4,75 \cdot 10^{-4}$ M током 240 минута фотокаталитичке деградације са 30 mg 0,5% (Fe)TiO₂ (а), 1% (Fe)TiO₂ (б), 2% (Fe)TiO₂ (в), 0,5% (Zr)TiO₂ (г), 1% (Zr)TiO₂ (д), 2 % (Zr)TiO₂ (ђ).



Слика 44. UV-Vis спектри раствора ципрофлоксацина почетне концентрације $4,75 \cdot 10^{-4}$ M током 240 минута фотокаталитичке деградације са 30 mg 0,5% (Pd) TiO₂ (а), 1% (Pd) TiO₂ (б), 2% (Pd) TiO₂ (в), 0,5% (Pt) TiO₂ (г), 1% (Pt) TiO₂ (д), 2% (Pt) TiO₂ (е).

Поређење са спектрима слепе пробе изложене зрачењу (слика 45) потврђује да је ефикасност процеса занемарљива у присуству UV светлости без катализатора, што значи да се главна разградња дешава на површини катализатора.



Слика 45. Спектри раствора ципрофлоксацина изложеног зрачењу без присуства катализатора (слепа проба).

4.3.1. Ефикасност катализатора и кинетика фотодеградације

UV-Vis спектри (слике 39-44) потврђују да се карактеристичан максимум апсорпције ципрофлоксацина налази на око 277 nm, а његова вредност се смањује током времена услед фотодеградације. Појава јасно дефинисаних изосбестичких тачака на око 215 и 260 nm указује на равнотежни процес који укључује разлагање и настајање нових једињења. Постепени хипсохромни помак, померање ка краћим таласним дужинама, апсорпционог максимума са 277 nm указује на формирање продуката разградње који су структурно слични ципрофлоксацину, али имају слабију способност да донирају електрон. Поређење са спектром следеће пробе изложених зрачењу (слика 45) потврђује да је ефикасност деградације занемарљива у присуству *UV* светлости без катализатора, што значи да се главна разградња дешава на површини катализатора.

У овом истраживању степен разградње је одређен на основу прилагођавања зависности смањења концентрације (c/c_0) кинетичким моделима псеудо-првог и псеудо-нултог реда:

- Псеудо-први ред (једначина (47)):

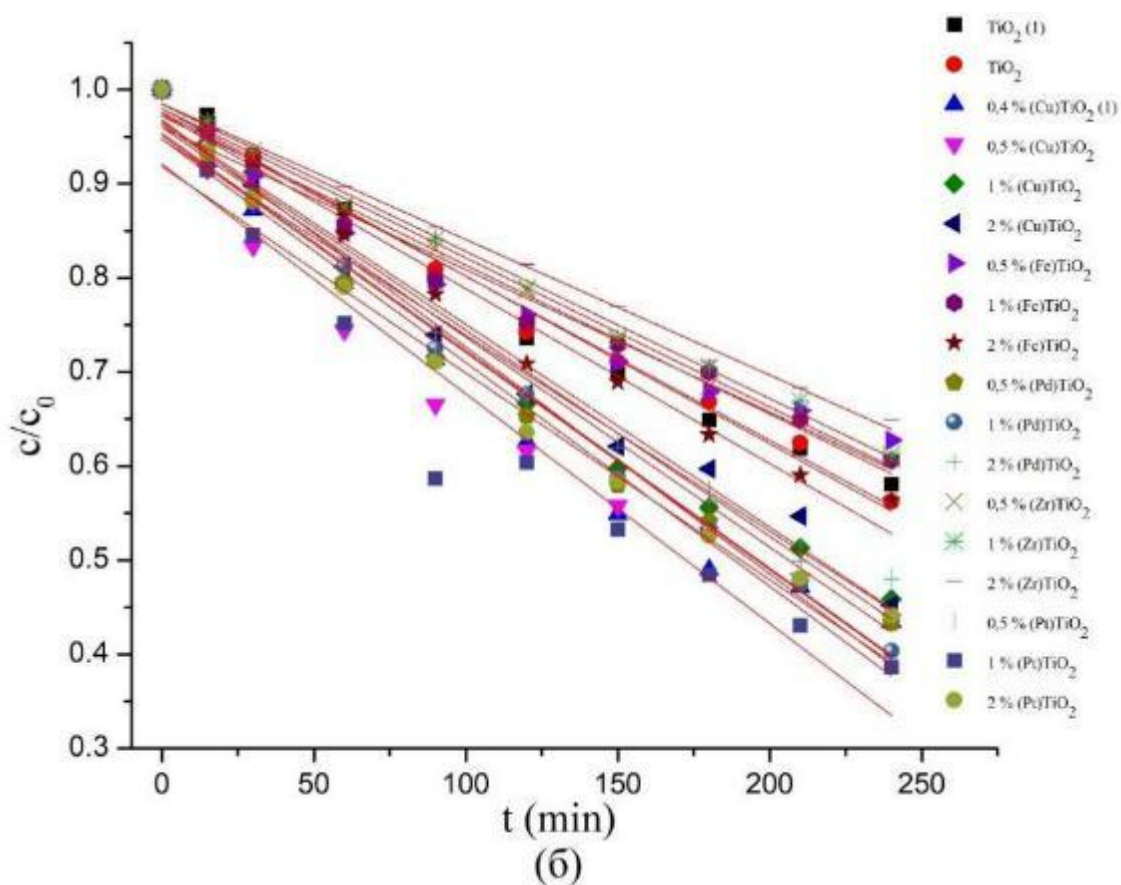
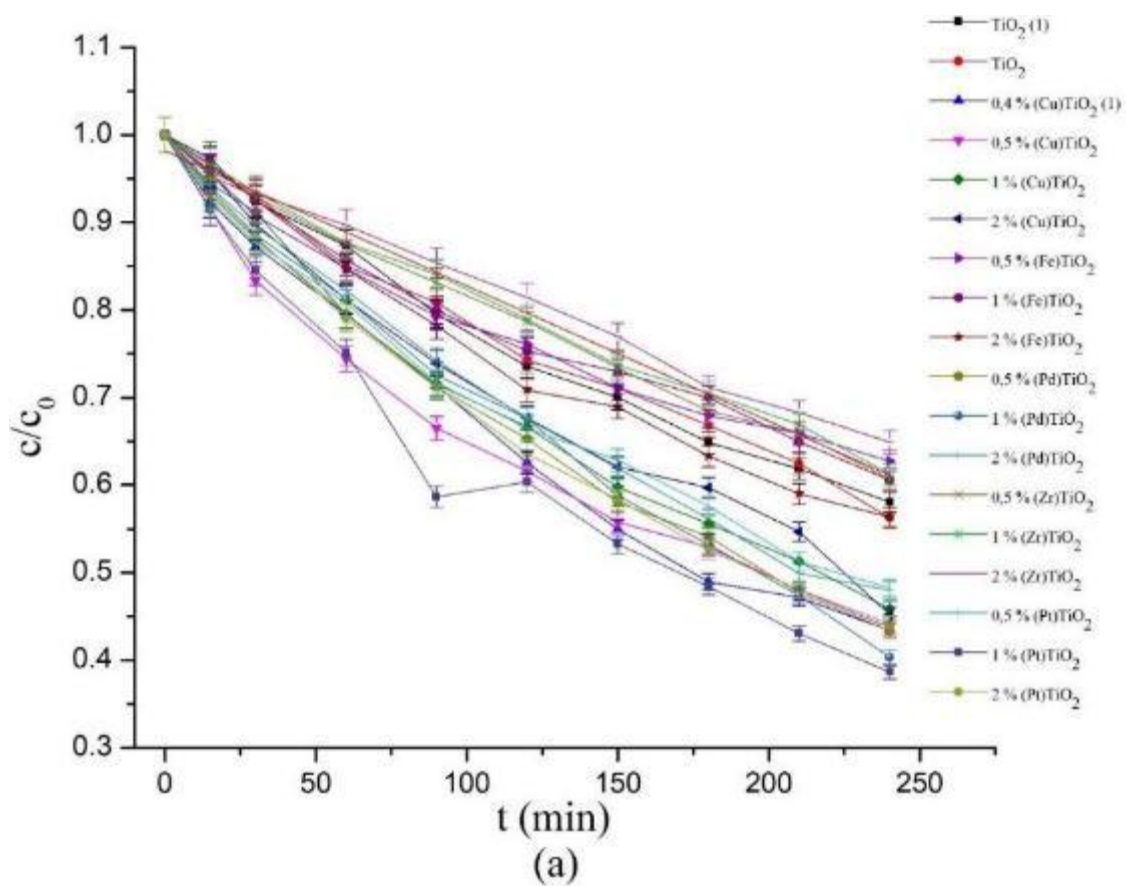
$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (47)$$

- Псеудо-нулти ред (једначина (48)):

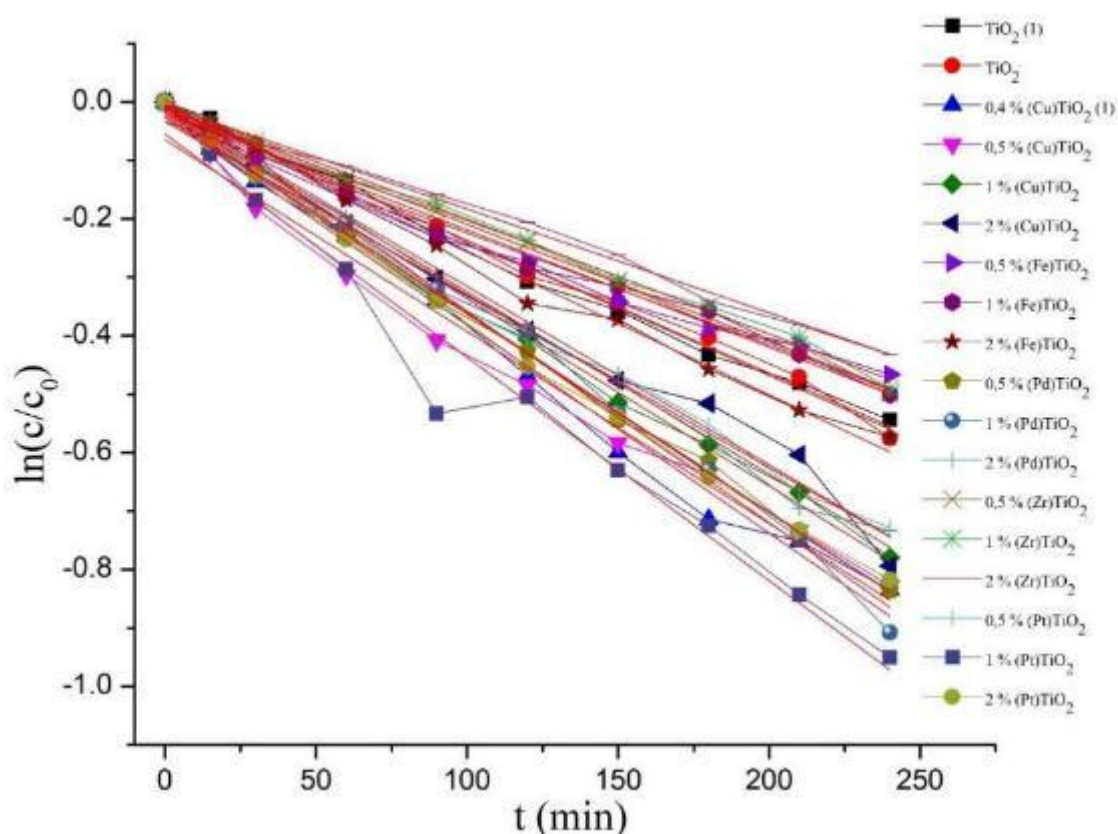
$$c = c_0 - k_0 t \quad (48)$$

Где је c_0 почетна концентрација ципрофлоксацина при $t=0$, а k_1 (min^{-1}) и k_0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) су константе брзине реакције за псеудо-први и псеудо-нулти ред, редом.

Израчунате константе брзине реакција и коначна ефикасност разградње након 240 минута дате су у табели 8. Добијене кинетичке криве фотодеградације комерцијалног раствора ципрофлоксацина за инфузију са 20 mg фотокатализатора су представљене на сликама 46 и 47.



Слика 46. Криве деградације (а) и њихове линеаризоване праве нултог реда (б) комерцијалног раствора ципрофлоксацина за инфузију.



Слика 47. Линеаризоване праве првог реда комерцијалног раствора ципрофлоксацина за инфузију.

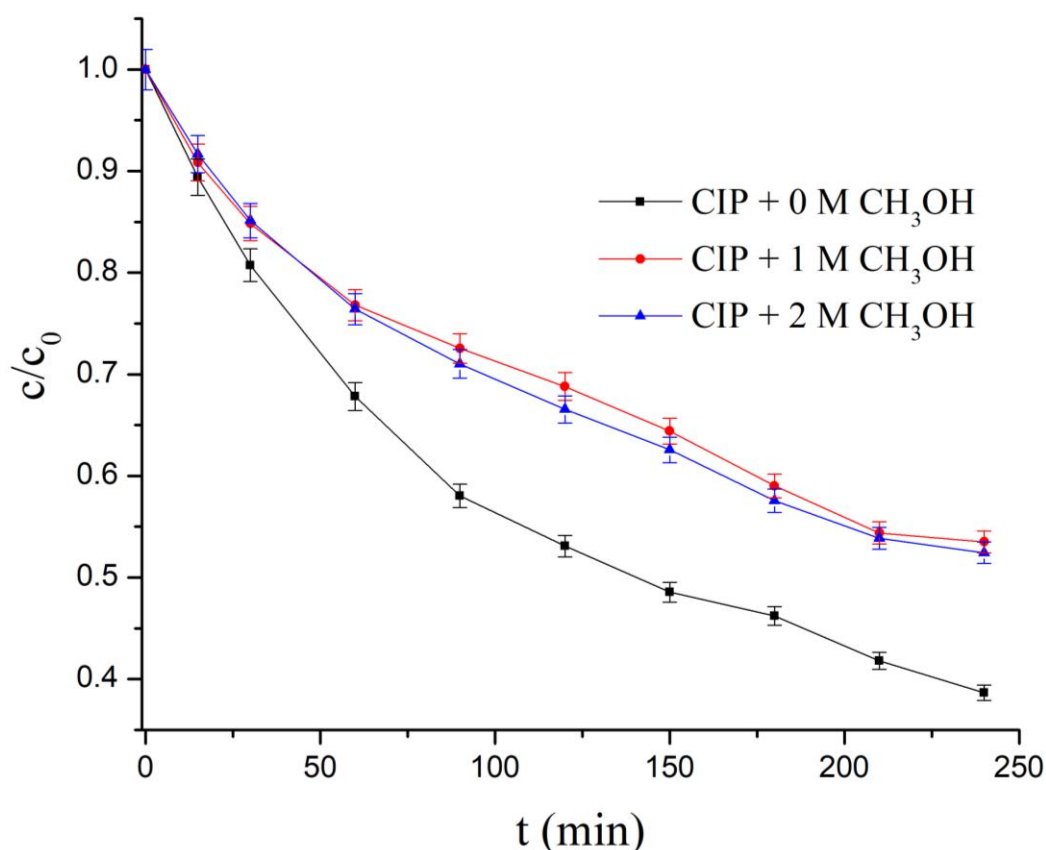
Табела 8. Израчунате константе брзине реакције псеудо-првог и псеудо-нултог реда за разградњу ципрофлоксацина (CIP) и поређење стопа разградње и ефикасности разградње (проценат разградње CIP након 240 минута).

Катализатор	$k_1 \text{ (min}^{-1}) \cdot 10^3$	R^2	$k_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \cdot 10^3$	R^2	$\frac{k(\text{TiO}_2)}{k((\text{M})\text{TiO}_2)}$	Ефикасност (%)
TiO ₂ (1)	2,31	0,995	1,78	0,981	1,02	41,96
TiO ₂	2,27	0,994	1,74	0,988	1,00	43,74
0,4% (Cu)TiO ₂	3,56	0,990	2,38	0,966	1,57	56,59
0,5% (Cu)TiO ₂	3,28	0,981	2,20	0,938	1,44	56,30
1% (Cu)TiO ₂	3,20	0,994	2,23	0,971	1,41	54,16
2% (Cu)TiO ₂	3,06	0,985	2,16	0,976	1,35	54,81
0,5% (Fe)TiO ₂	1,91	0,980	1,09	0,959	0,84	37,26
1% (Fe)TiO ₂	2,01	0,981	1,58	0,974	0,89	39,21
2% (Fe)TiO ₂	2,45	0,991	1,86	0,973	1,08	43,63
0,5% (Zr)TiO ₂	2,01	0,997	1,58	0,993	0,89	39,26
1% (Zr)TiO ₂	1,96	0,996	1,56	0,993	0,86	38,78
2% (Zr)TiO ₂	1,78	0,995	1,44	0,994	0,78	35,09
0,5% (Pd)TiO ₂	3,42	0,998	2,31	0,979	1,51	56,64
1% (Pd)TiO ₂	3,63	0,996	2,41	0,992	1,60	59,67
2% (Pd)TiO ₂	3,21	0,998	2,19	0,982	1,41	52,00
0,5% (Pt)TiO ₂	2,96	0,993	2,08	0,970	1,30	51,72
1% (Pt)TiO ₂	3,87	0,997	2,44	0,930	1,70	61,36
2% (Pt)TiO ₂	3,40	0,997	2,31	0,972	1,50	55,83

Повећање каталитичке активности након депозиције *d*-метала опажа се у порасту ефикасности разградње ципрофлоксацина са 43% на 61%, као и у повећању константе брзине реакције разградње и до 1,70 пута, у зависности од врсте *d*-метала нанетог на површину TiO₂.

Вредности коефицијента детерминације (R^2) потврђују бољу корелацију са кинетиком псеудо-првог реда него са кинетиком псеудо-нултог реда за све материјале, осим за $(\text{Zr})\text{TiO}_2$, где су R^2 вредности сличне за оба типа кинетике. Боља применљивост кинетике псеудо-првог реда у односу на псеудо-нулти ред, у светлу разматрања из [260], указује на то да је процес адсорпције (редуковане форме) и десорпције (оксидоване форме) одлучујући корак који контролише брзину реакције, што је такође у доброј сагласности са предложеним моделом и DFT предвиђањима о кључној улози ОН радикала у десорпцији.

Да би се потврдио допринос хидроксилног радикала процесу оксидације, изведен је експеримент деградације са најефикаснијим 1% $(\text{Pt})\text{TiO}_2$ фотокатализатором у присуству метанола. Метанол делује као хватач ОН радикала, што доводи до смањења брзине реакције и ефикасности деградације (слика 48).

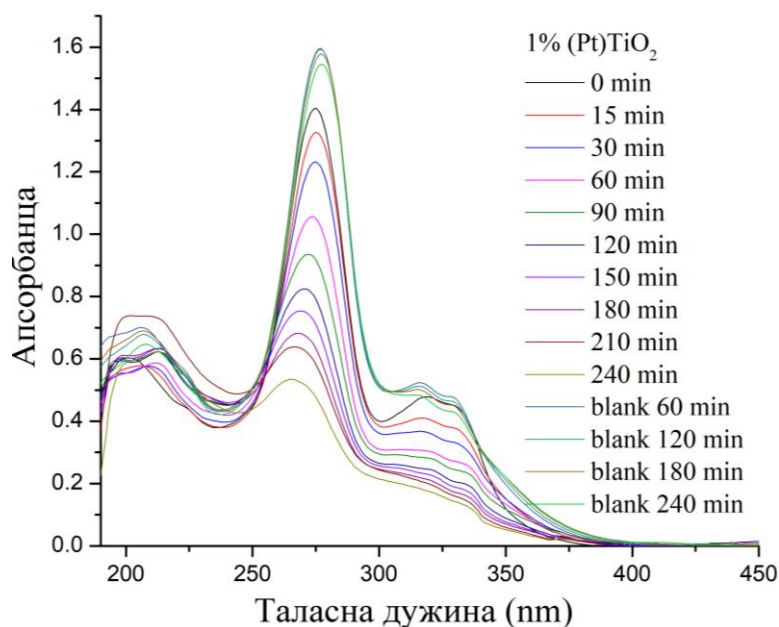


Слика 48. Крива деградације ципрофлоксацина на 1% $(\text{Pt})\text{TiO}_2$ у присуству и одсуству метанола.

На основу приказаних података може се закључити да ОН радикали имају значајну улогу у фотокаталитичкој разградњи ципрофлоксацина, јер њихово хватање доводи до значајног смањења ефикасности процеса. У одсуству метанола, ефикасност деградације износи 61,5%, док у присуству метанола опада на 46,5%. Криве деградације у зависности од времена додатно потврђују да је брзина деградације мања када је концентрација метанола већа, што указује на његову конкурентну интеракцију са ОН радикалима. Ово је праћено смањењем константе брзине реакције са $3,87 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ на $2,51 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

4.3.2. Анализа производа фотокаталитичке деградације

Да би се стекао бољи увид у процес разградње и производе који настају, фотодеградација чистог раствора ципрофлоксацин-лактата са 20 mg 1% $(\text{Pt})\text{TiO}_2$ изведена је под истим условима као претходно урађено за комерцијалну смешу (слика 49), а затим реакциона смеша је анализирана ТОС анализатором и LC-MS/MS методом.



Слика 49. Фотодеградација раствора ципрофлоксацина.

Степен минерализације је праћен променом концентрације органског угљеника на ТОС анализатору (табела 9) на крају процеса деградације. После 240 минута фотодеградације са 1% (Pt)TiO₂, резултати показују да је 24% органског угљеника минерализовано за раствор ципрофлоксацина и 16% органског угљеника смањењо за комерцијалну смешу ципрофлоксацина.

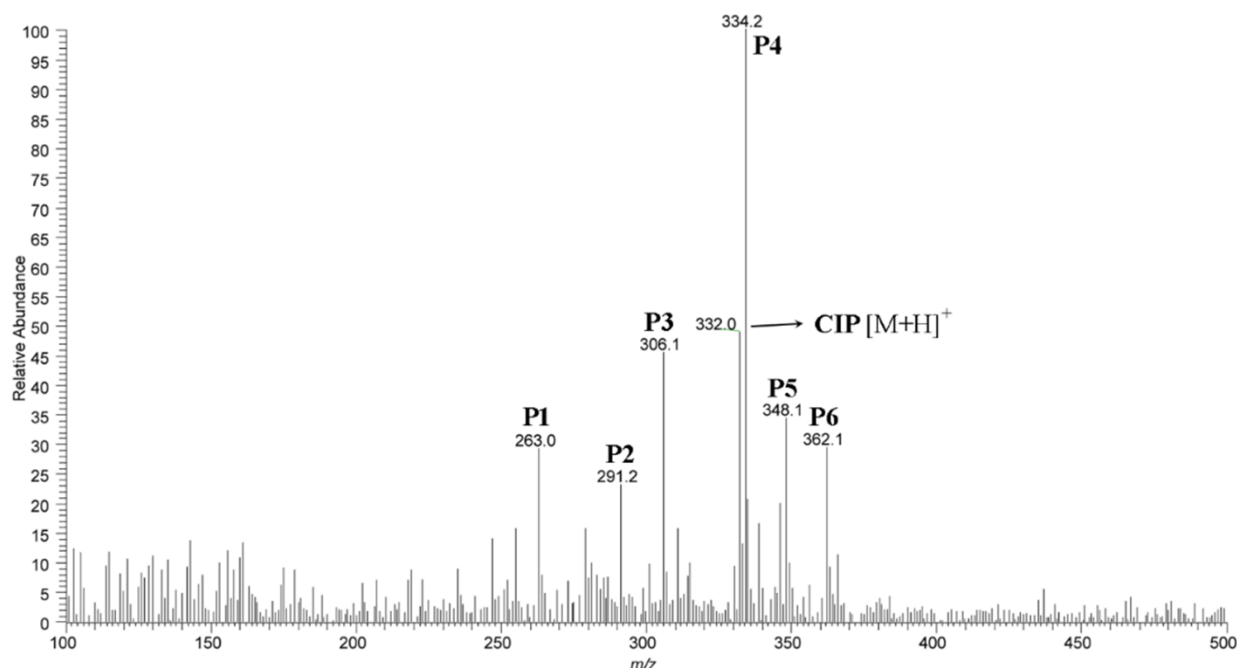
Табела 9. Резултати ТОС анализе.

20 mg 1% (Pt)TiO ₂	Почетна TOC mg·L ⁻¹ (t = 0 min)	Крајња TOC mg·L ⁻¹ (t = 240 min)	Степен минерализације (%)
CIP смеша	12,41	10,42	16
CIP раствор	8,75	6,63	24

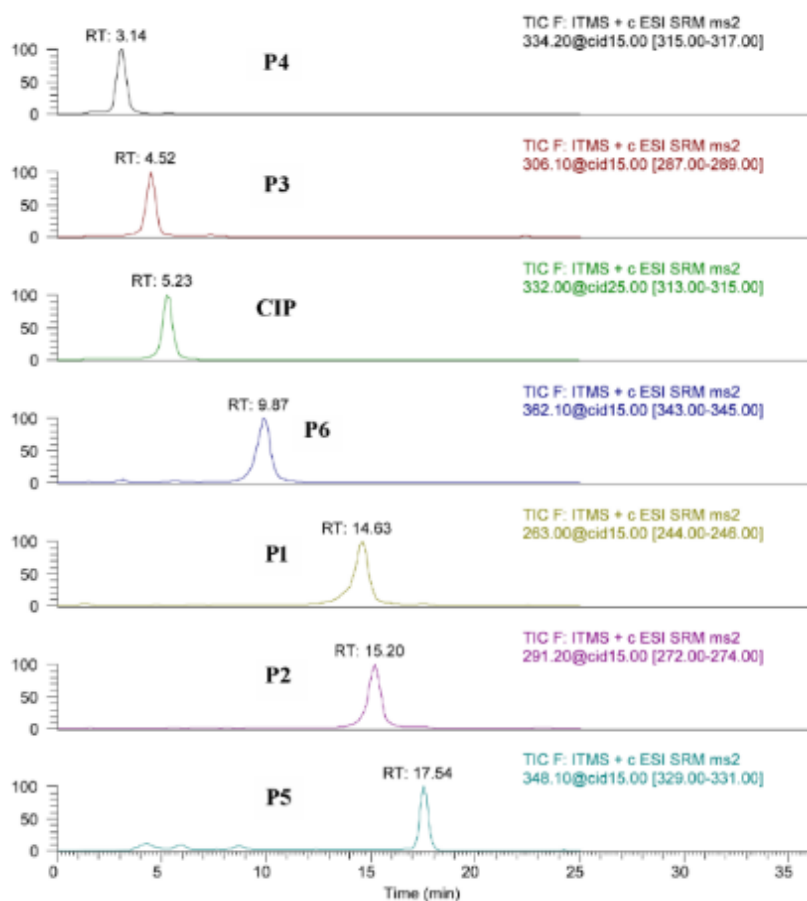
Раствор ципрофлоксацина, након фотокаталитичке деградације, је анализиран помоћу LC-MS/MS. Ципрофлоксацин није детектован са спрегнутом течном и тандемском MS/MS анализом за узорке после фотодеградације од 240 минута, а узорци за 120 и 180 минута фотодеградације су имали једва видљиве пикове. Због тога је узорак добијен након 60 минута фотокаталитичке деградације директно убризган у масени спектрометар. У добијеном спектру масе (након одузимања позадине) издвојило се шест производа разградње (P1–P6, слика 50). Прекурсорски јон сваког производа разградње је затим подвргнут MS/MS анализи да би се одредио најинтензивнији фрагмент јона (табела 10). Ове реакције фрагментације су накнадно примењене за поуздану идентификацију CIP-а и његових производа разградње у узорцима. Типични хроматограм масе добијен LC-MS/MS анализом узорака фотокаталитичке деградације приказан је на слици 51.

Табела 10. Производи фотокаталитичке деградације CIP и њихови MS/MS фрагментациони јони.

Молекулска формула	Јон прекурсор (<i>m/z</i>)	Фрагментациони јони (<i>m/z</i>)	Предложене структуре
CIP $C_{17}H_{18}FN_3O_3$	332 $[M+H]^+$	314, 288, 268, 245	
P1 $C_{13}H_{11}FN_2O_3$	263	245, 277, 202, 231	
P2 $C_{14}H_{11}FN_2O_4$	291	273, 263, 231, 221	
P3 $C_{15}H_{16}FN_3O_3$	306	288, 278, 320, 260	
P4 $C_{16}H_{16}FN_3O_4$	334	316, 306, 296	
P5 $C_{17}H_{18}FN_3O_4$	348	330, 310, 320, 291	
P6 $C_{17}H_{16}FN_3O_5$	362	344, 334, 316, 376	



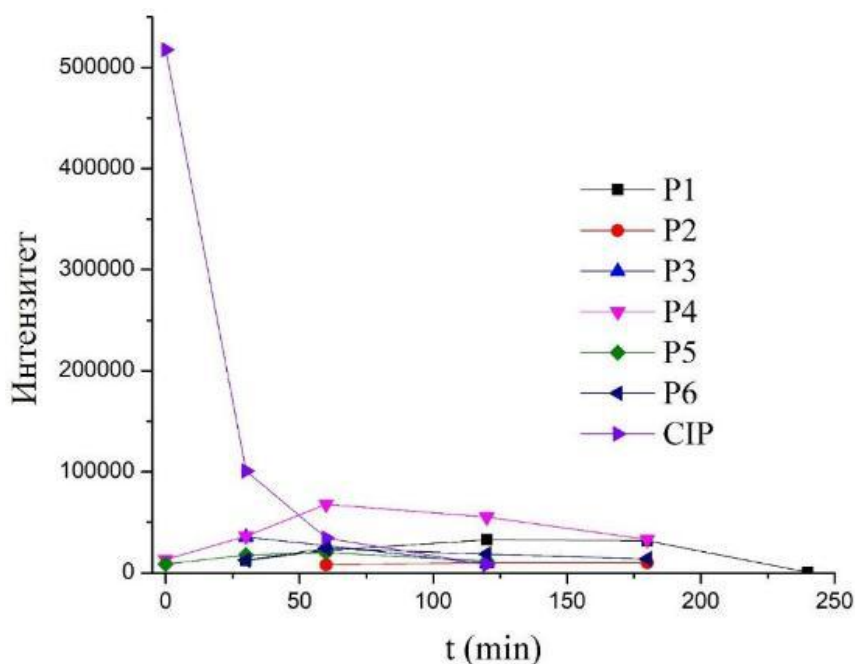
Слика 50. Масени спектар узорка након 60 мин CIP фотокаталитичке деградације.



Слика 51. Масени хроматограм узорка после 60 минута фотокаталитичке деградације.

LC-MS/MS подаци потврђују 100% разградњу ципрофлоксацина (CIP) у првих 120 минута реакције, док се идентификовани продукти разградње (P1–P6) појављују у реакционој смеши током процеса. Најизраженије промене у интензитету сигнала уочене су за P4, што потврђује да продукти разградње настављају да се даље распадају (слика 52). Промена

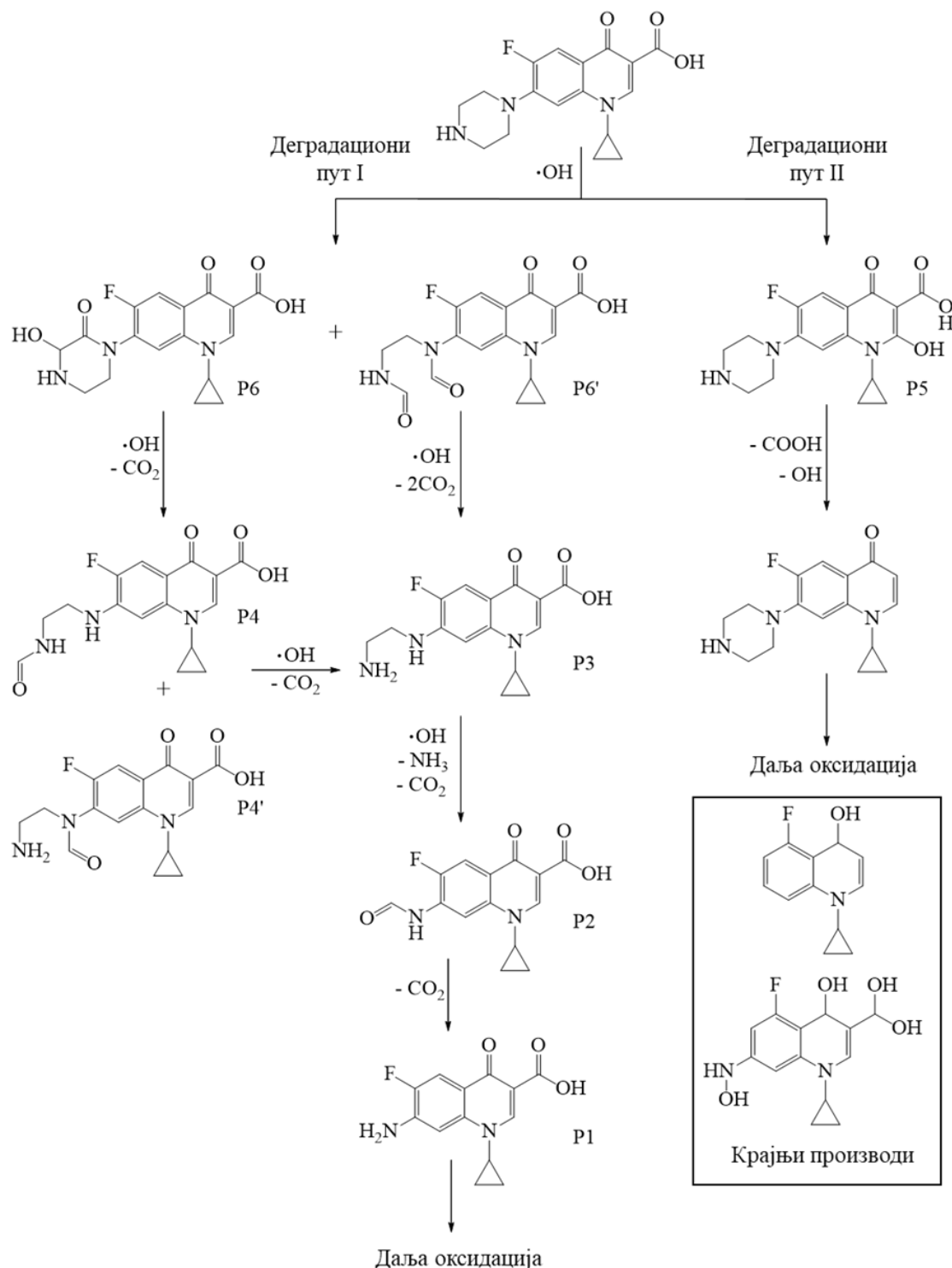
интензитета свих детектованих производа фотокаталитичке деградације приказана је у прилогу (прилог 3).



Слика 52. LC-MS/MS сигнали CIP производа разградње P1–P6 током времена.

На основу LC-MS/MS анализе и података из постојеће литературе [1, 31, 33, 264–269], може се протумачити да се механизам деградације CIP-а за 1% (Pt)TiO₂ одвија кроз путеве разградње као што је приказано на шеми 1, стварањем неколико једињења. Пут деградације I је започет нападом на нестабилни пиперазински прстен од стране ОН радикала дајући два структурна изомера P6 и P6' (m/z 362). Затим, декарбоксилација пиперазинског дела P6 доводи до формирања два кето-деривата P4 и P4' (m/z 334). Губитак и другог молекула CO₂ створио је десетилен ципрофлоксацин P3 (m/z 306). С друге стране, отварањем пиперазинског прстена P6' и накнадним губитком два атома угљеника у облику молекула CO₂, дајући једињење P3 (m/z 306). Даљом оксидацијом P3, губитком још једног молекула CO₂ и једног молекула NH₃, настаје P2 (m/z 291). На крају, декарбоксилацијом P2 добија се дериват анилина P1 (m/z 263). Пут деградације II сугерише да је хидроксилни радикал додат на C10 место хинолонског прстена формирајући P5 (m/z 348). Затим, кинолонски прстен P5 (m/z 348) подлеже оксидацији, што доводи до цепања хидроксилне везе и декарбоксилације дајући фрагментациони јон (m/z 288) чија је заступљеност прилично ниска у масеном спектру (слика 50). Као што је приказано на слици 50, интензитет пикова за P1, P2, P3, P6 и посебно P4, који су се јавили у деградационом путу I, био је много већи од оног уоченог за органска једињења описана у деградационом путу II. Ово запажање је потврдило да је деградациони пут I, био главни пут за фотокаталитичку деградацију CIP-а. Према литературним подацима, даља деградација ће накнадно бити подвргнута дефлуорацији, оксидацији и отварању прстена, да би се добила високо оксидована једињења са много коњугованих двоструких веза и без прстена у њиховој структури и на крају до CO₂ [1, 31, 33, 264–269]. Међутим, у овој студији, смеша резидуалних јона након 180 минута разградње и даље садржи значајну количину различитих јона у m/z опсегу од 207 до 362, са најинтензивнијим сигналом на m/z = 279 (прилог 3). Ово објашњава преосталу апсорпцију у UV-Vis спектрима. Сличност резидуалних UV-Vis спектра са ципрофлоксацином, као и значајна заступљеност једињења са m/z вредностима већим од 220, указују на то да је најотпорнија структурна карактеристика продуката разградње флуоро-циклопропил-хинолинска основа. Упркос значајном смањењу UV-Vis и LC-MS сигнала, не постоје поуздани докази у овој студији који би указали на распад флуоро-циклопропил-хинолинске структуре. Ово је у складу са запажањем да су главни оксидативни агенси у систему хидроксилни радикали (OH•). Да би се постигло разлагање структуре до

алифатичних једињења, било би потребно применити снажније оксидационе агенсе, јаче UV зрачење, увести додатни неатмосферски кисеоник или користити комбиноване методе попут фотоелектродеградације [270].



Шема 1. Механизам фотодеградације ципрофлоксацина.

Детектовани продукти разградње P1–P6, идентификовани помоћу LC-MS/MS, потом су анализирани коришћењем *CompTox Chemicals Dashboard* софтвера (верзија 3.0.5) [271]. Прикупљене вредности LC₅₀ (Летална концентрација 50% - енг. *Lethal Concentration 50 %*) за 96-часовни тест на риби Дебелоглава гавчица (енг. *Fathead minnow*) и LD₅₀ (Летална доза 50% - енг. *Lethal Dose 50 %*) орални тест на пацову, заједно са подацима о развојној токсичности и Ејмсовом тесту мутагености, приказане су у табели 11.

Табела 11. *CompTox* вредности LC₅₀ (96 ч, Дебелоглава гавчица), LD₅₀ (пацов), развојна токсичност и Ејмсов тест мутагености за откривене нуспроизводе фотодеградације ципрофлоксацина.

Једињење	Дебелоглава гавчица LC ₅₀		Орални тест на пацову LD ₅₀		Развојна токсичност		Ејмсов тест мутагености		Класа токсичности	
	-log10 (mol·kg ⁻¹)	mg·kg ⁻¹	-log10 (mol·kg ⁻¹)	mg·kg ⁻¹	Вредност	Резултат	Вредност	Резултат	EPA ^A	GHS ^B
CIP	6,24	0,19	1,88	4344	1,09	Тачно	0,62	Тачно	III	V
P1	6,16	0,18	2,38	1099	1,06	Тачно	0,48	Нетачно	III	IV
P2	6,36	0,13	2,62	691	1,02	Тачно	0,47	Нетачно	III	IV
P3	6,35	0,14	2,05	2699	1,01	Тачно	0,39	Нетачно	III	V
P4	6,39	0,13	2,43	1251	1,06	Тачно	0,40	Нетачно	III	IV
P4'	6,11	0, 26	2,32	1591	1,21	Тачно	0,39	Нетачно	III	IV
P5	6,32	0,17	1,95	3887	0,96	Тачно	0,63	Тачно	III	V
P6	6,04	0,33	1,96	3953	0,76	Тачно	0,43	Нетачно	III	V
P6'	6,07	0,31	/	/	1,22	Тачно	0,58	Тачно	/	/
fi (m/z = 288)	6,05	0,26	1,99	2912	0,83	Тачно	0,60	Тачно	III	V

A – енг. *Environmental Protection Agency*; Б – енг. *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*.

Посматрани резултати указују на то да токсичност неких продуката деградације превазилази токсичност ципрофлоксацина (CIP). Најнижа LD₅₀ вредност (691 mg/kg) забележена је за једињење P2 – супстанцу која садржи амидне групе и која је сврстана у Класу III према класификацији америчке Агенције за заштиту животне средине (енг. US EPA) за пестициде [272]. Такође, Ејмсов тест мутагености је показао смањену мутагеност у поређењу са CIP за сва откривена једињења, осим P5, који показује исту вредност као CIP. Укратко, упркос доказаној могућности подешавања кинетике процеса путем таложења d-метала, продукти разградње у фотокаталитичком процесу вођеном ОН радикалима остају проблем због ограничене способности разлагања флуорохинолонске структуре. Ризик од формирања малих молекула, као што су формамид и ацетамид, током разградње пиперазинског прстена такође остаје као општи изазов у примени напредних оксидационих процеса за разградњу органских молекула са N-хетероцикличним структурама. Сходно томе, пожељна је додатна *in situ* студија токсичности пре шире примене представљене методологије. С друге стране, концентрације свих детектованих продуката биле су знатно ниже у односу на почетну концентрацију ципрофлоксацина, а LC-MS/MS анализа није открила високо токсичне продукте.

4.3.3. Поређење резултата ове студије са подацима из литературе

Фотокаталитичка деградација органских загађујућих супстанци показује велики потенцијал за могућу примену у пречишћавању воде, а титан-диоксид и његове модификоване форме показали су се као ефикасни фотокатализатори. Међутим, различити фактори, као што су тип и концентрација катализатора, интензитет светлости и време реакције, могу значајно утицати на ефикасност деградације. У циљу бољег разумевања ефикасности овог приступа, бројне студије су испитивале фотодеградацију ципрофлоксацина користећи различите TiO₂ катализаторе и експерименталне услове. У наставку су анализирани резултати претходних истраживања у односу на добијене податке у овој студији, са посебним освртом на кинетичке аспекте реакције, утицај ОН радикала и улогу металом модификованог TiO₂ у побољшању каталитичке активности.

Табела 12 приказује резултате других студија које су испитивале фотодеградацију ципрофлоксацина са сличним фотокатализаторима. Као што се може видети из табеле 12, већина студија користила је велике дозе катализатора (200–1500 mg·L⁻¹), дуга времена деградације и лампе високе снаге како би постигли степен деградације у распону од 75–100% [4, 32, 264, 273, 274]. С друге стране, у овој студији коришћена је лампа ниске снаге (0,8 W·m⁻²), дизајнирана тако да обезбеди поуздано UV-Vis праћење кинетике деградације и минимизира неконтролисане спољашње факторе као што је загревање коморе. Фотодеградација са 20 mg чистог TiO₂ показала је ефикасност од око 42% на основу UV-Vis резултата. У целини, резултати су у разумној сагласности са доступним подацима из литературе о сличним каталитичким материјалима, узимајући у обзир малу количину катализатора у односу на концентрацију загађујуће супстанце, снагу лампи и трајање деградације.

Када је реч о металом модификованом TiO₂, већина студија приказаних у табели 12 бави се допираним материјалима и могућностима измене унутрашњих својстава и ширине енергетског опсега. Неке од тих студија истичу вишенаменску примену фотокатализатора за фотокаталитичку деградацију и производњу водоника, наглашавајући потребу за генерализацијом знања о каталитичким процесима на површини материјала и развојем заједничких рачунарских дескриптора [275]. Ли и сар. [276] су представили опсежну рачунарску и теоријску студију о појединачним атомима Cu/TiO₂, што је довело до бб-струког повећања фоторедукције CO₂. Студија наглашава каталитичку снагу појединачних атома и њихову способност да подесе каталитичку активност путем модификације енергије адсорпције реагујућих врста. Наша студија је извршена и подељена у две целине. Прва која се бави енергетиком и реактивношћу ОН радикала у фотокаталитичкој деградацији, процењујући

могућност његовог подешавања путем депоновања *d*-метала и показујући колико су ефекти тога значајни.

Што се тиче кинетике реакције и даље недостају подаци у литератури који нуде опште увиде. Већина студија фокусира се на коначну ефикасност процеса. Наши резултати се ослањају на модел Трана и сар. [260], који претпоставља кинетику првог реда за каталитички процес у којем је адсорпција/десорпција спор корак и кинетику нултог реда у случајевима када су процеси даље разградње у раствору спори. Сложеност кинетике процеса додатно су разрадили Зелкинд и Ритво [277], који су известили да одговарајући псеудо-ред фотокаталитичке деградације офлоксацина (између 0,26 и 1,20) зависи од улазне концентрације загађујуће супстанце и коначног степена деградације.

Табела 12. Поређење са постојећим литературним подацима.

Катализатор	Концентрација катализатора ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Почетна концентрација CIP ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Параметри <i>UV</i> -лампе	Време (min)	Ефикасност (%)	Литература
TiO ₂	700	80	24 W $\lambda = 254 \text{ nm}$	600	89	[4]
TiO ₂	1500	33	125 W $\lambda = 365 \text{ nm}$	60	98	[264]
TiO ₂	120	20	100 W $\lambda = 365 \text{ nm}$	60	75	[273]
TiO ₂	250	160	500 W Ксенонова лампа (CEL-LAX500)	360	96	[278]
TiO ₂	400	500	125W $\lambda = 254 \text{ nm}$	30	100	[32]
Cu-doped AC/TiO ₂	320	100	7 W $\lambda = 254 \text{ nm}$	120	95	[279]
Cu- TiO ₂	500	30	15 W <i>UV-C</i> $\lambda = 254 \text{ nm}$	90	100	[269]
Cu-TiO ₂	250	80	500 W Ксенонова лампа	240	97	[273]
TiO ₂ P25/Fe ⁰	1000	30	10 W $\lambda = 254 \text{ nm}$	60	95	[280]
Fe–N–TiO ₂	20	1000	12W LED видљиво светло	360	68	[281]
Pt ₀ /TiO ₂	1000	5	50 W $\lambda = 450 \text{ nm}$	210	56	[282]
Pt _{1.47} /TiO ₂	1000	5	50 W $\lambda = 450 \text{ nm}$	210	86	[282]
PM-TiO ₂ -Pd	500	20	10 W LED	240	92	[283]

5. Закључак

Извршено је компаративно DFT тестирање адхезије *d*-метала на површини титан(IV)-оксида. Иако је везивање свих метала на површини термодинамички могуће, израчунате јачине везе нису довољне да би у било ком случају гарантовале формирање танког слоја. За припрему катализатора одабрани су метали Zr, Fe, Cu, Pt и Pd, који су различитих електронских карактеристика и често се користе у катализаторима. У оквиру испитаних система претпостављен је модел деградације који укључује дисоцијацију воде и хидроксил-радикал као главну оксидујућу врсту. Потврђена је корелација између енергије везивања хидроксил-радикала на активном месту катализатора и брзине и ефикасности фотодеградације. Међу испитиваним системима Pt и Pd-модификовани катализатори су показали најбоље перформансе, повећавајући ефикасност деградације са 43% на 62%.

Катализатори су карактерисани SEM, XRPD и ICP-OES методама, показујући сличан кристални састав и морфологију. Анализом деградације утврђено је да ципрофлоксацин потпуно нестаје у првих 120 минута, али није потврђено раскидање ароматичних структура. Токсичност производа није била значајна, али су уочени ризици од формамида и ацетамида. Ова студија је прва која користи DFT модел за предвиђање фотокаталитичке активности.

На основу добијених резултата у оквиру ове дисертације може се закључити следеће:

- Компаративно DFT тестирање адхезије *d*-метала на (001) површини титан(IV)-оксида показало је да је за све метале везивање термодинамички могуће.
- Ниједан метал осим Hf није показао довољну адхезивност за гарантовано формирање танког слоја.
- Одабрани су метали Zr, Fe, Cu, Pt и Pd, који имају различита електронска својства, уобичајени су у катализи и били су доступни за припрему катализатора.
- SEM и XRPD анализе припремљених модификованих катализатора су показале сличан кристални састав и морфолошке карактеристике депонованих метала. ICP-OES и EDS мерењима је потврђено да се ниво депонованог метала креће од 0,11 до 1,73 масених удела у зависности од врсте метала и улазне концентрације (0,5, 1 или 2%).
- Потврђена је корелација разлике адхезивне и кохезивне енергије са процентом депонованог метала, осим у случају Pd.
- Подаци из ICP-OES мерења искоришћени су за процену покривености. Показане су разлике у покривености површине металом, највиша покривеност била је за Cu (32 атома/nm²), а најнижа за Pd и Pt (1-2 атома/nm²).
- Претпостављен је модел деградације у коме фигурише дисоцијација воде на побуђеним местима фотокатализатора, и хидроксил-радикал као главна оксидујућа врста.
- Потврђена је корелација DFT израчунате енергије везивања хидроксил-радикала на металном месту катализатора са брзином и ефикасношћу процеса (енергија везивања хидроксил-радикала је параметар који описује брзину адсорпције и десорпције врста учесника).
- Пројекција електронске густине стања, као показатељ својстава забрањене зоне, рачуната је у склопу модела, али корелација са перформансама није потврђена због ограничених могућности теоријског модела да опише електронска својства.
- Улога хидроксил-радикала је потврђена у експерименту хватања хидроксил-радикала.

- Највећа ефикасност фотодеградације ципрофлоксацина постигнута је за Pt и Pd катализаторе, са повећањем ефикасности деградације са 43% на 62% у 240 минута и константе брзине 1,7 пута.
- Деградација ципрофлоксацина у фотокаталитичким условима показала је минерализацију од 16-24%.
- Раскидање ароматичних веза и разбијање цикличних структура није потврђено, јер нису идентификовани продукти отворених ланаца.
- Токсичност детектованих продуката је потврђена као ниска, са препознатим потенцијалним ризицима од издвајања формамида и ацетамида.

Ово је, према доступним литературним подацима, прва студија која се бави теоријским предвиђањем фотокаталитичке активности материјала за деградацију органских супстанци на основу реактивности површине према хидроксил-радикалу. За разлику од, у литератури знатно чешћих, корелација фотокаталитичких перформанси са својствима забрањене зоне, заснована је на успеху сличних модела за предвиђање ефикасности електрокатализатора. Овакве студије на серији сродних материјала су по правилу ретке, јер захтевају опсежна теоријска и експериментална истраживања, а резултати су неизвесни имајући у виду комплексност фотокаталитичке деградације као процеса. Поред изложеног предиктивног модела, добијени резултати отварају и друга питања, међу којима је можда најважније питање везе експерименталних услова деградације реалних узорака и добијених финалних производа, односно степена до ког ће се одвијати минерализација. Могућности даљег истраживања и побољшања такође обухватају проширење испитивања на већи број метала и подлога, у циљу потврде и генерализације представљених принципа предвиђања перформанси, детаљније испитивање чинилаца који одређују адхезивност метала како би се боље контролисала структура метала на подлози, као и испитивања дугорочне стабилности система у радним условима и начина за њено побољшање.

Литература

1. Kutuzova, A., Dontsova, T., Kwapinski, W.: Application of TiO₂-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. *Catalysts*. 11, (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11060728>
2. Yaghoubi, F., Tavakoli, F., Dalil, D., Jamaloo, H.: Acute kidney injury following autoimmune hemolytic anemia due to simultaneous use of ciprofloxacin and hydrochlorothiazide: A case report and review of the literature. *Rheumatology & Autoimmunity*. 3, 56–62 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/rai2.12066>
3. Maghsodian, Z., Sanati, A.M., Mashifana, T., Sillanpää, M., Feng, S., Nhat, T., Ramavandi, B.: Occurrence and Distribution of Antibiotics in the Water, Sediment, and Biota of Freshwater and Marine Environments: A Review. *Antibiotics*. 11, (2022). <https://doi.org/10.3390/antibiotics11111461>
4. Akter, S., Islam, Md.S., Kabir, Md.H., Shaikh, Md.A.A., Gafur, Md.A.: UV/TiO₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. 15, 103900 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103900>
5. Eskandarloo, H., Badiei, A., Behnajady, M.A., Mohammadi Ziarani, G.: Photo and Chemical Reduction of Copper onto Anatase-Type TiO₂ Nanoparticles with Enhanced Surface Hydroxyl Groups as Efficient Visible Light Photocatalysts. *Photochem Photobiol*. 91, 797–806 (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/php.12455>
6. Aravind kumar, J., Krithiga, T., Sathish, S., Renita, A.A., Prabu, D., Lokesh, S., Geetha, R., Namasivayam, S.K.R., Sillanpaa, M.: Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. *Science of The Total Environment*. 831, 154808 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>
7. Singh, G., Singh, A., Singh, P., Mishra, V.K.: Organic Pollutants in Groundwater Resource. In: *Groundwater Geochemistry*. pp. 139–163. John Wiley & Sons, Ltd (2021)
8. Jiang, T., Wang, B., Gao, B., Cheng, N., Feng, Q., Chen, M., Wang, S.: Degradation of organic pollutants from water by biochar-assisted advanced oxidation processes: Mechanisms and applications. *J Hazard Mater*. 442, 130075 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130075>
9. Kumar, M., Borah, P., Devi, P.: Chapter 3 - Priority and emerging pollutants in water. In: Devi, P., Singh, P., and Kansal, S.K. (eds.) *Inorganic Pollutants in Water*. pp. 33–49. Elsevier (2020)
10. Varma, K.S., Tayade, R.J., Shah, K.J., Joshi, P.A., Shukla, A.D., Gandhi, V.G.: Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review. *Water-Energy Nexus*. 3, 46–61 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.03.008>
11. Kordbacheh, F., Heidari, G.: Water Pollutants and Approaches for Their Removal. *Materials Chemistry Horizons*. 2, 139–153 (2023). <https://doi.org/10.22128/mch.2023.684.1039>
12. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A.: Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *J Hazard Mater*. 103, 233–246 (2003). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.001>

13. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D.: Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res.* 37, 993–1004 (2003). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00460-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00460-8)
14. Kock, A., Glanville, H.C., Law, A.C., Stanton, T., Carter, L.J., Taylor, J.C.: Emerging challenges of the impacts of pharmaceuticals on aquatic ecosystems: A diatom perspective. *Science of The Total Environment.* 878, 162939 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162939>
15. Karthikeyan, K.G., Meyer, M.T.: Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of The Total Environment.* 361, 196–207 (2006). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.030>
16. Mancuso, G., Midiri, A., Gerace, E., Biondo, C.: Bacterial Antibiotic Resistance: The Most Critical Pathogens. *Pathogens.* 10, (2021). <https://doi.org/10.3390/pathogens10101310>
17. Sosa-Hernández, J.E., Rodas-Zuluaga, L.I., López-Pacheco, I.Y., Melchor-Martínez, E.M., Aghalari, Z., Limón, D.S., Iqbal, H.M.N., Parra-Saldívar, R.: Sources of antibiotics pollutants in the aquatic environment under SARS-CoV-2 pandemic situation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 4, 100127 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100127>
18. Liu, Y., Cai, D., Li, X., Wu, Q., Ding, P., Shen, L., Yang, J., Hu, G., Wu, J., Zhang, L.: Occurrence, fate, and risk assessment of antibiotics in typical pharmaceutical manufactories and receiving water bodies from different regions. *PLoS One.* 18, e0270945- (2023)
19. Palmisano, R.S., Campanella, L., Ambrosetti, B.: Photo-Degradation of Amoxicillin, Streptomycin, Erythromycin and Ciprofloxacin by UV and UV/TiO₂ Processes. Evaluation of Toxicity Changes Using a Respirometric Biosensor. *Journal of environmental analytical chemistry.* 2015, (2015)
20. Lee, H.-J., Kim, D.-W., Kim, C., Ryu, H.-D., Chung, E.-G., Kim, K.: Concentrations and Risk Assessments of Antibiotics in an Urban–Rural Complex Watershed with Intensive Livestock Farming. *Int J Environ Res Public Health.* 18, (2021). <https://doi.org/10.3390/ijerph182010797>
21. Klein, E.Y., Boeckel, T.P. Van, Martinez, E.M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S.A., Goossens, H., Laxminarayan, R.: Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 115, E3463–E3470 (2018). <https://doi.org/10.1073/pnas.1717295115>
22. de Ilurdoz, M.S., Sadhwani, J.J., Reboso, J.V.: Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment - a review. *Journal of Water Process Engineering.* 45, 102474 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102474>
23. Gutiérrez-Sánchez, P., Rodríguez-Llorente, D., Navarro, P., Águeda, V.I., Álvarez-Torrellas, S., García, J., Larriba, M.: Extraction of antibiotics identified in the EU Watch List 2020 from hospital wastewater using hydrophobic eutectic solvents and terpenoids. *Sep Purif Technol.* 282, 120117 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120117>
24. Gestels, Z., Abdellati, S., Kenyon, C., Manoharan-Basil, S.S.: Ciprofloxacin Concentrations 100-Fold Lower than the MIC Can Select for Ciprofloxacin Resistance in *Neisseria subflava*: An In Vitro Study. *Antibiotics.* 13, 560 (2024). <https://doi.org/10.3390/antibiotics13060560>

25. Kenyon, C.: Concentrations of Ciprofloxacin in the World's Rivers Are Associated with the Prevalence of Fluoroquinolone Resistance in *Escherichia coli*: A Global Ecological Analysis. *Antibiotics*. 11, (2022). <https://doi.org/10.3390/antibiotics11030417>
26. Al-Wasify, R.S., Alruwaili, M.M., Aljohani, F.S., Hamed, S.R., Ragab, S.: The Efficiency of Wastewater Treatment Plants for the Removal of Antibiotics. In: Elnashar, Prof.M.M.M. and Karakuş, A.Prof.S. (eds.) *Water Purification - Present and Future*. IntechOpen, Rijeka (2023)
27. Gezahegn, T., Tegegne, B., Zewge, F., Chandravanshi, B.S.: Salting-out assisted liquid–liquid extraction for the determination of ciprofloxacin residues in water samples by high performance liquid chromatography–diode array detector. *BMC Chem*. 13, 28 (2019). <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0543-5>
28. Abramov, V., Abramova, A., Bayazitov, V., Kameneva, S., Veselova, V., Kozlov, D., Sozarukova, M., Baranchikov, A., Fedulov, I., Nikonov, R., Cravotto, G.: Fast Degradation of Tetracycline and Ciprofloxacin in Municipal Water under Hydrodynamic Cavitation/Plasma with CeO₂ Nanocatalyst. *Processes*. 10, (2022). <https://doi.org/10.3390/pr10102063>
29. Abdulrahman, S.A., Shnain, Z.Y., Ibrahim, S.S., Majdi, H.Sh.: Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by UV Light Using N-Doped TiO₂ in Suspension and Coated Forms. *Catalysts*. 12, (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12121663>
30. Zhu, J., Wang, H., Duan, A., Wang, Y.: Mechanistic insight into the degradation of ciprofloxacin in water by hydroxyl radicals. *J Hazard Mater*. 446, 130676 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130676>
31. De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H.: Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater*. 161, 701–708 (2009). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.021>
32. Vasconcelos, T.G., Kümmerer, K., Henriques, D.M., Martins, A.F.: Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. *J Hazard Mater*. 169, 1154–1158 (2009). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.143>
33. Zeng, Y., Chen, D., Chen, T., Cai, M., Zhang, Q., Xie, Z., Li, R., Xiao, Z., Liu, G., Lv, W.: Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation. *Chemosphere*. 227, 198–206 (2019). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.039>
34. Verinda, S.B., Muniroh, M., Yulianto, E., Maharani, N., Gunawan, G., Amalia, N.F., Hobley, J., Usman, A., Nur, M.: Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution using ozone microbubbles: spectroscopic, kinetics, and antibacterial analysis. *Heliyon*. 8, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10137>
35. Yakamercan, E., Aygün, A., Simsek, H.: Antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solutions by electrochemically activated persulfate process: Optimization, degradation pathways, and toxicology assessment. *Journal of Environmental Sciences*. 143, 85–98 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.013>
36. Ghani, A.A., Kim, J., Park, J., Lee, S., Kim, B., Lim, Y., Hussain, M., Manchuri, A.R., Devarayapalli, K.C., Kim, G., Lee, D.S.: Optimization of electrochemical regeneration of intercalated MXene for the adsorptive removal of ciprofloxacin: Prospective mechanism. *Chemosphere*. 346, 140544 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140544>

37. Emamjomeh, M.M., Shabanloo, A., Ansari, A., Esfandiari, M., Mousazadeh, M., Tari, K.: Anodic oxidation of ciprofloxacin antibiotic and real pharmaceutical wastewater with Ti/PbO₂ electrocatalyst: Influencing factors and degradation pathways. *Journal of Water Process Engineering*. 57, 104662 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104662>
38. Montenegro-Ayo, R., Pérez, T., Lanza, M.R. V, Brillas, E., Garcia-Segura, S., dos Santos, A.J.: New electrochemical reactor design for emergent pollutants removal by electrochemical oxidation. *Electrochim Acta*. 458, 142551 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142551>
39. Ding, Q., Lam, F.L.Y., Hu, X.: Complete degradation of ciprofloxacin over g-C₃N₄-iron oxide composite via heterogeneous dark Fenton reaction. *J Environ Manage*. 244, 23–32 (2019). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.035>
40. Giri, A.S., Golder, A.K.: Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSC Adv*. 4, 6738–6745 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3RA45709E>
41. Giri, A.S., Golder, A.K.: Ciprofloxacin degradation in photo-Fenton and photo-catalytic processes: Degradation mechanisms and iron chelation. *Journal of Environmental Sciences*. 80, 82–92 (2019). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.09.016>
42. Jayavelu, Y., Maharana, G., Rajender, G., Muniramaiah, R., Divyadharshini, S., Baby, B.H., Kovendhan, M., Fernandes, J.M., Joseph, D.P.: Defect-mediated time-efficient photocatalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin using tungsten-incorporated ternary perovskite BaSnO₃ nanoparticles. *Chemosphere*. 351, 141128 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141128>
43. Golmohammadi, M., Hanafi-Bojd, H., Shiva, M.: Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic in water by biosynthesized silica supported silver nanoparticles. *Ceram Int*. 49, 7717–7726 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.261>
44. Yan, B., Chen, G., Ma, B., Guo, Y., Zha, Y., Li, J., Wang, S., Liu, J., Zhao, B., Xie, H.: Construction of surface plasmonic Bi nanoparticles and α -Bi₂O₃ co-modified TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin: Performance, DFT calculation and mechanism. *Sep Purif Technol*. 330, 125180 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125180>
45. Kulik, K., Lenart-Boroń, A., Wyrzykowska, K.: Impact of Antibiotic Pollution on the Bacterial Population within Surface Water with Special Focus on Mountain Rivers. *Water (Basel)*. 15, (2023). <https://doi.org/10.3390/w15050975>
46. Worch, E.: Frontmatter. In: *Fundamentals, Processes, and Modeling*. pp. i–iv. De Gruyter, Berlin, Boston (2012)
47. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M.J., Hussain, M.: A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*. 28, 9050–9066 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
48. Ali, I., Gupta, V.K.: Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc*. 1, 2661–2667 (2006). <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>

49. AJALA, O.A., AKINNAWO, S.O., BAMISAYE, A., ADEDIPE, D.T., ADESINA, M.O., OKON-AKAN, O.A., ADEBUSUYI, T.A., OJEDOKUN, A.T., ADEGOKE, K.A., BELLO, O.S.: Adsorptive removal of antibiotic pollutants from wastewater using biomass/biochar-based adsorbents. *RSC Adv.* 13, 4678–4712 (2023). <https://doi.org/10.1039/D2RA06436G>
50. Chaturvedi, P., Giri, B.S., Shukla, P., Gupta, P.: Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and perspective. *Bioresour Technol.* 319, 124161 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124161>
51. Wolak, E., Orzechowska-Zięba, A.: Change of the surface and structure of activated carbon as a result of HNO₃ modification. *Adsorption.* 30, 121–128 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00401-2>
52. Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M.: An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal.* 219, 499–511 (2013). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>
53. Wu, C., Xiong, Z., Li, C., Zhang, J.: Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution. *RSC Adv.* 5, 82127–82137 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA15497A>
54. Du, C., Zhang, Z., Yu, G., Wu, H., Chen, H., Zhou, L., Zhang, Y., Su, Y., Tan, S., Yang, L., Song, J., Wang, S.: A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis. *Chemosphere.* 272, 129501 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129501>
55. Madsen, H.T.: Chapter 6 - Membrane Filtration in Water Treatment – Removal of Micropollutants. In: Søgaaard, E.G. (ed.) *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water.* pp. 199–248. Elsevier, Amsterdam (2014)
56. Phoon, B.L., Ong, C.C., Mohamed Saheed, M.S., Show, P.-L., Chang, J.-S., Ling, T.C., Lam, S.S., Juan, J.C.: Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *J Hazard Mater.* 400, 122961 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122961>
57. Van der Bruggen, B.: Nanofiltration. In: *Encyclopedia of Membrane Science and Technology.* pp. 1–23 (2013)
58. Sutherland, K.: Developments in filtration: What is nanofiltration? *Filtration & Separation.* 45, 32–35 (2008). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(08\)70298-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0015-1882(08)70298-2)
59. Van der Bruggen, B., Mänttari, M., Nyström, M.: Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Sep Purif Technol.* 63, 251–263 (2008). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.010>
60. Majumdar, A., Pal, A.: Recent advancements in visible-light-assisted photocatalytic removal of aqueous pharmaceutical pollutants. *Clean Technol Environ Policy.* 22, 11–42 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01766-1>
61. Sillanpää, M., Ncibi, M.C., Matilainen, A.: Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *J Environ Manage.* 208, 56–76 (2018). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.009>

62. Sievers, M.: 4.13 - Advanced Oxidation Processes. In: Wilderer, P. (ed.) *Treatise on Water Science*. pp. 377–408. Elsevier, Oxford (2011)
63. Yin, X.B., Wu, P., Li, Y., Yan, X.P.: 3.22 - Mercury Speciation and Binding to Biomacromolecules. In: Pawliszyn, J. (ed.) *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. pp. 435–460. Academic Press, Oxford (2012)
64. Deng, Y., Zhao, R.: Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut Rep.* 1, 167–176 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
65. Sonntag, C. von (Clemens), Gunten, U. von: *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment : from basic principles to applications*. IWA Publishing (2012)
66. von Gunten, U.: The basics of oxidants in water treatment. Part B: ozone reactions. *Water Science and Technology*. 55, 25–29 (2007). <https://doi.org/10.2166/wst.2007.382>
67. Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A.L.: Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*. 123, 127–137 (2006). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.07.011>
68. Taoufik, N., Boumya, W., Janani, F.Z., Elhalil, A., Mahjoubi, F.Z., barka, N.: Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. *J Environ Chem Eng.* 8, 104251 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104251>
69. Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J.: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 83, 1323–1338 (2008). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.1988>
70. Thomas, N., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C.: Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *J Hazard Mater.* 404, 124082 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
71. Chavoshani, A., Hashemi, M., Mehdi Amin, M., Ameta, S.C.: Chapter 2 - Pharmaceuticals as emerging micropollutants in aquatic environments. In: Chavoshani, A., Hashemi, M., Mehdi Amin, M., and Ameta, S.C. (eds.) *Micropollutants and Challenges*. pp. 35–90. Elsevier (2020)
72. Martín-Pozo, L., Gómez-Regalado, M. del C., García-Córcoles, M.T., Zafra-Gómez, A.: Chapter 16 - Removal of quinolone antibiotics from wastewaters and sewage sludge. In: Sarma, H., Dominguez, D.C., and Lee, W.-Y. (eds.) *Emerging Contaminants in the Environment*. pp. 381–406. Elsevier (2022)
73. Martínez-Huitle, C.A., Panizza, M.: Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Curr Opin Electrochem.* 11, 62–71 (2018). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>
74. Oturan, M.A., Brillas, E., Oturan, M.A., Brillas, E., Portugaliae, /: *PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA* Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. (2007)
75. Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P.: Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B.* 202, 217–261 (2017). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

76. Lapchuk, I., Shyichuk, A., Tatarchuk, T.: 8 - Application of hybrid advanced oxidation and adsorption processes for pharmaceutical wastewater treatment. In: Khan, A.H., Khan, N.A., Naushad, Mu., and Aziz, H.A. (eds.) *The Treatment of Pharmaceutical Wastewater*. pp. 247–275. Elsevier (2023)
77. Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M.: Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 21, 8336–8367 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>
78. Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I.: Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 84, 1747–1755 (2009). <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>
79. FUJISHIMA, A., HONDA, K.: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 238, 37–38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>
80. Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R.: Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9, 171–192 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001>
81. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A.: Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1, 1–21 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
82. Zhang, Z., Yates, J.T.: Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. *Chem Rev*. 112, 5520–5551 (2012). <https://doi.org/10.1021/cr3000626>
83. Serpone, N., Salinaro, A.: Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. *Pure and Applied Chemistry*. 71, 303–320 (1999). <https://doi.org/10.1351/pac199971020303>
84. Colbeau-Justin, C.: Structural Influence on Charge-Carrier Lifetimes in TiO₂ Powders Studied by Microwave Absorption. *J Mater Sci*. 38, 2429–2437 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1023905102094>
85. Serpone, N.: Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem*. 104, 1–12 (1997). [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04538-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04538-8)
86. CARP, O.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 32, 33–177 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
87. Nakamura, R., Tanaka, T., Nakato, Y.: Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes. *J Phys Chem B*. 108, 10617–10620 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp048112q>
88. Mills, A., Le Hunte, S.: An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem*. 108, 1–35 (1997). [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)
89. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 95, 69–96 (1995). <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

90. Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D.: A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl Catal B*. 125, 331–349 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
91. Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P. V.: Electrochemically Assisted Photocatalysis. 2. The Role of Oxygen and Reaction Intermediates in the Degradation of 4-Chlorophenol on Immobilized TiO₂ Particulate Films. *J Phys Chem*. 98, 6797–6803 (1994). <https://doi.org/10.1021/j100078a023>
92. Jiang, D., Otitoju, T.A., Ouyang, Y., Shoparwe, N.F., Wang, S., Zhang, A., Li, S.: A Review on Metal Ions Modified TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Catalysts*. 11, (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11091039>
93. Dharma, H.N.C., Jaafar, J., Widiastuti, N., Matsuyama, H., Rajabsadeh, S., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., Jafri, N.N.M., Suhaimin, N.S., Nasir, A.M., Alias, N.H.: A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. *Membranes (Basel)*. 12, (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>
94. Armaković, S.J., Savanović, M.M., Armaković, S.: Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview. *Catalysts*. 13, (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13010026>
95. Koe, W.S., Lee, J.W., Chong, W.C., Pang, Y.L., Sim, L.C.: An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane, (2020)
96. Nunna, G.P., Rosaiah, P., Sangaraju, S., Ramalingam, G., Jwuiyad, A., Adem, S., Ko, T.J.: Mesostructured graphitic carbon nitride composites with silver nanoparticle decoration as the best visible-light-driven photocatalysts for dye degradation and H₂ production. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 680, 132615 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132615>
97. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C.: Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 25, 1–29 (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
98. Fox, M.Anne., Dulay, M.T.: Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev*. 93, 341–357 (1993). <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>
99. Greenwood Norman Neill, Earnshaw Alan: Titanium, Zirconium and Hafnium. *Chemistry of the Elements*. 954–975 (1997). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50027-4>
100. Filipović, I., Lipanović, S., Špoljarić, K.: *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga (1995)
101. Mor, G.K., Carvalho, M.A., Varghese, O.K., Pishko, M. V., Grimes, C.A.: A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination. *J Mater Res*. 19, 628–634 (2004). <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.2.628>
102. Macleod, H.A., Macleod, H.A.: *Thin-film optical filters*. CRC press (2010)

103. Zheng, L., Xu, M., Xu, T.: TiO_{2-x} thin films as oxygen sensor. *Sens Actuators B Chem.* 66, 28–30 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00447-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00447-5)
104. Comini, E., Guidi, V., Frigeri, C., Riccò, I., Sberveglieri, G.: CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films. *Sens Actuators B Chem.* 77, 16–21 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00666-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00666-9)
105. Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C., Sberveglieri, G.: TiO₂ thin films by a novel sol–gel processing for gas sensor applications. *Sens Actuators B Chem.* 68, 189–196 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00428-7)
106. Bai, J., Zhou, B.: Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chem Rev.* 114, 10131–10176 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr400625j>
107. Chen, X., Mao, S.S.: Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem Rev.* 107, 2891–2959 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
108. Liu, Y., Yang, Y.: Recent Progress of TiO₂-Based Anodes for Li Ion Batteries. *J Nanomater.* 2016, 1–15 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/8123652>
109. Marinel, S., Choi, D.H., Heuguet, R., Agrawal, D., Lanagan, M.: Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes. *Ceram Int.* 39, 299–306 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.025>
110. Eddy, D.R., Permana, M.D., Sakti, L.K., Sheha, G.A.N., Solihudin, Hidayat, S., Takei, T., Kumada, N., Rahayu, I.: Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials.* 13, 704 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13040704>
111. Zhang, H., Banfield, J.F.: Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J Mater Chem.* 8, 2073–2076 (1998). <https://doi.org/10.1039/a802619j>
112. Liu, L., Chen, X.: Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications. *Chem Rev.* 114, 9890–9918 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr400624r>
113. Kim, M.G., Kang, J.M., Lee, J.E., Kim, K.S., Kim, K.H., Cho, M., Lee, S.G.: Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO₂ Nanoparticles. *ACS Omega.* 6, 10668–10678 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00043>
114. Viana, M.M., Soares, V.F., Mohallem, N.D.S.: Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles. *Ceram Int.* 36, 2047–2053 (2010). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.04.006>
115. Kumar, A.: Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials: A Review. *American Journal of Nano Research and Applications.* 6, 1 (2018). <https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
116. Nikkanen, J.-P., Kanerva, T., Mäntylä, T.: The effect of acidity in low-temperature synthesis of titanium dioxide. *J Cryst Growth.* 304, 179–183 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.02.012>
117. Tatarchuk, T., Danyliuk, N., Shyichuk, A., Macyk, W., Naushad, Mu.: Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO₂ synthesized by reverse micelle and low temperature

methods: real-time monitoring of the degradation kinetics. *J Mol Liq.* 342, 117407 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117407>

118. Krakowiak, R., Musial, J., Bakun, P., Spychała, M., Czarczynska-Goslinska, B., Mlynarczyk, D.T., Koczorowski, T., Sobotta, L., Stanisław, B., Goslinski, T.: Titanium Dioxide-Based Photocatalysts for Degradation of Emerging Contaminants including Pharmaceutical Pollutants. *Applied Sciences.* 11, (2021). <https://doi.org/10.3390/app11188674>
119. Peiró, A.M., Ayllón, J.A., Peral, J., Doménech, X.: TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Appl Catal B.* 30, 359–373 (2001). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00248-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00248-4)
120. Lena, J.-B., Jackson, A.W., Chennamaneni, L.R., Wong, C.T., Lim, F., Andriani, Y., Thoniyot, P., Van Herk, A.M.: Degradable Poly(alkyl acrylates) with Uniform Insertion of Ester Bonds, Comparing Batch and Semibatch Copolymerizations. *Macromolecules.* 53, 3994–4011 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00207>
121. Kim, E.-Y., Kim, D.S., Ahn, B.-T.: Synthesis of Mesoporous TiO₂ and Its Application to Photocatalytic Activation of Methylene Blue and *E. coli*. (2009)
122. Elgohary, E.A., Mohamed, Y.M.A., El Nazer, H.A., Baaloudj, O., Alyami, M.S.S., El Jery, A., Assadi, A.A., Amrane, A.: A Review of the Use of Semiconductors as Catalysts in the Photocatalytic Inactivation of Microorganisms. *Catalysts.* 11, (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11121498>
123. Jameel, M.H., Mayzan, M.Z.H. Bin, Roslan, M.S. bin, Zuhan, M.K.N.B.M., Rizvi, S.Z.H., Agam, M.A. Bin, Al-Anazy, M. mana, Yousef, E.S.: Experimental and theoretical DFT study of hydrothermally synthesized MoS₂-doped-TiO₂ nanocomposites for photocatalytic application. *J Photochem Photobiol A Chem.* 448, 115334 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115334>
124. Fujishima, A., Zhang, X.: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie.* 9, 750–760 (2006). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
125. Kumar, A., Khan, M., He, J., Lo, I.M.C.: Recent developments and challenges in practical application of visible-light-driven TiO₂-based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Res.* 170, 115356 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115356>
126. Tinoco Navarro, L.K., Jaroslav, C.: Enhancing Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst and Heterojunctions: A Comprehensive Review of the Impact of Biphasic Systems in Aerogels and Xerogels Synthesis, Methods, and Mechanisms for Environmental Applications. *Gels.* 9, (2023). <https://doi.org/10.3390/gels9120976>
127. Ceviz Şakar, B.: Influence of the Cu doping on the physical and H₂ gas sensing properties of TiO₂. *Int J Hydrogen Energy.* 50, 1197–1208 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.035>
128. Ibrahim, N.S., Leaw, W.L., Mohamad, D., Alias, S.H., Nur, H.: A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 45, 28553–28565 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.233>

129. Ko, W.-Y., Wu, T.-C., He, S.-Y., Lin, K.-J.: Phosphorus-doped TiO₂ mesoporous nanocrystals for anodes in high-current-rate lithium ion batteries. *Nanotechnology*. (2024)
130. Majeed, I., Ali, H., Idrees, A., Arif, A., Ashraf, W., Rasul, S., Khan, M.A., Nadeem, M.A., Nadeem, M.A.: Understanding the role of metal supported on TiO₂ in photoreforming of oxygenates. *Energy Adv.* 1, 842–867 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2YA00110A>
131. Hainer, A.S., Hodgins, J.S., Sandre, V., Vallieres, M., Lanterna, A.E., Scaiano, J.C.: Photocatalytic Hydrogen Generation Using Metal-Decorated TiO₂: Sacrificial Donors vs True Water Splitting. *ACS Energy Lett.* 3, 542–545 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00152>
132. Chen, Y., Wang, Y., Li, W., Yang, Q., Hou, Q., Wei, L., Liu, L., Huang, F., Ju, M.: Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO₂ nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation. *Appl Catal B.* 210, 352–367 (2017). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.077>
133. Yamamoto, M., Minoura, Y., Akatsuka, M., Ogawa, S., Yagi, S., Yamamoto, A., Yoshida, H., Yoshida, T.: Comparison of platinum photodeposition processes on two types of titanium dioxide photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 8730–8738 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9CP06988G>
134. Gupta, G.K., Mondal, M.K.: 20 - Fundamentals and mechanistic pathways of dye degradation using photocatalysts. In: Shah, M., Dave, S., and Das, J. (eds.) *Photocatalytic Degradation of Dyes*. pp. 527–545. Elsevier (2021)
135. García-López, E.I., Liotta, L.F., Marci, G.: Chapter 2 - Preparation of photocatalysts by chemical methodologies. In: García-López, E.I. and Palmisano, L. (eds.) *Materials Science in Photocatalysis*. pp. 13–36. Elsevier (2021)
136. Yang, H., Yang, B., Chen, W., Yang, J.: Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts*. 12, 1263 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12101263>
137. Oseghe, E.O., Ndungu, P.G., Jonnalagadda, S.B.: Synthesis, Characterization, and Application of TiO₂ Nanoparticles – Effect of pH Adjusted Solvent. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 18, (2015). <https://doi.org/10.1515/jaots-2015-0211>
138. Seman, N., Tarmizi, Z.I., Ali, R.R., Taib, S.H.M., Salleh, M.S.N., Zhe, J.C., Sukri, S.N.A.M.: Preparation Method of Titanium Dioxide Nanoparticles and Its Application: An Update. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 1091, 012064 (2022). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1091/1/012064>
139. Wetchakun, N., Incessungvorn, B., Wetchakun, K., Phanichphant, S.: Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method. *Mater Lett.* 82, 195–198 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.092>
140. Zhang, Q., Li, C.: High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition. *Nanomaterials*. 10, 911 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10050911>

141. Rathore, N., Shukla, R.K., Dubey, K.C., Kulshreshtha, A.: Synthesis of undoped and Fe doped nanoparticles of TiO₂ via co-precipitation technique and their characterizations. *Mater Today Proc.* 29, 861–865 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.072>
142. Lassoued, M.S., Lassoued, A., Ammar, S., Gadri, A., Salah, A. Ben, García-Granda, S.: Synthesis and characterization of Co-doped nano-TiO₂ through co-precipitation method for photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 29, 8914–8922 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8910-x>
143. Gonçalves, R.A., Toledo, R.P., Joshi, N., Berengue, O.M.: Green Synthesis and Applications of ZnO and TiO₂ Nanostructures. *Molecules.* 26, 2236 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26082236>
144. Gupta, T., Samriti, Cho, J., Prakash, J.: Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Mater Today Chem.* 20, 100428 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100428>
145. Kaur, N., Singh, M., Moumen, A., Duina, G., Comini, E.: 1D Titanium Dioxide: Achievements in Chemical Sensing. *Materials.* 13, 2974 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13132974>
146. Mamaghani, A.H., Haghighat, F., Lee, C.-S.: Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere.* 219, 804–825 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.029>
147. Chen, X., Mao, S.S.: Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *J Nanosci Nanotechnol.* 6, 906–925 (2006). <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.160>
148. Kim, C.-S., Moon, B.K., Park, J.-H., Tae Chung, S., Son, S.-M.: Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route. *J Cryst Growth.* 254, 405–410 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01185-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01185-0)
149. Qiao, S.-Z., Liu, J., Max Lu, G.Q.: Synthetic Chemistry of Nanomaterials. In: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry.* pp. 613–640. Elsevier (2017)
150. Mardiana, L., Wardoyo, A.Y.P., Masrurah, Dharmawan, H.A.: Synthesis TiO₂ using sonochemical method and responses the CO₂ gas of the nanoparticle TiO₂ layers on the QCM sensor surfaces. *J Phys Conf Ser.* 2165, 012014 (2022). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2165/1/012014>
151. Qi, K., Zhuang, C., Zhang, M., Gholami, P., Khataee, A.: Sonochemical synthesis of photocatalysts and their applications. *J Mater Sci Technol.* 123, 243–256 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.02.019>
152. Karimi, M., Mehrabadi, Z., Farsadrooh, M., Bafkary, R., Derikvandi, H., Hayati, P., Mohammadi, K.: Chapter 4 - Metal–organic framework. In: Ghaedi, M. (ed.) *Interface Science and Technology.* pp. 279–387. Elsevier (2021)
153. Xie, T., Kao, W., Sun, L., Wang, J., Dai, G., Li, Z.: Preparation and characterization of self-matting waterborne polymer–An overview. *Prog Org Coat.* 142, 105569 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105569>

154. Iwamura, S., Motohashi, S., Mukai, S.R.: Development of an efficient CVD technique to prepare TiO₂/porous-carbon nanocomposites for high rate lithium-ion capacitors. *RSC Adv.* 10, 38196–38204 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0RA07590F>
155. Maruyama, T., Arai, S.: Titanium dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 26, 323–329 (1992). [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90051-P](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90051-P)
156. Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Kee Lee, J., Park, D.: Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *J Hazard Mater.* 73, 199–206 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00179-X)
157. D.Pavkov, V., Bakić, G., Maksimović, V., Matović, B., Đukić, M.: Rendgenska difraktometrija praha - XRPD. In: *Proceedings of the International Scientific Conference - Sinteza 2019.* pp. 341–348. Singidunum University, Novi Sad, Serbia (2019)
158. Nguyen, T.-D., Sierra, E., Eguiraun, H., Lizundia, E.: Iridescent cellulose nanocrystal films: the link between structural colour and Bragg's law. *Eur J Phys.* 39, 045803 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-6404/aab598>
159. Palermo, P.J.: 6 - Solid Dosage-Form Analysis. In: Ahuja, S. and Scypinski, S. (eds.) *Separation Science and Technology.* pp. 235–267. Academic Press (2001)
160. Holder, C.F., Schaak, R.E.: Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano.* 13, 7359–7365 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>
161. da Silva Júnior, W.F., de Oliveira Pinheiro, J.G., Moreira, C.D.L.F.A., de Souza, F.J.J., de Lima, Á.A.N.: Alternative Technologies to Improve Solubility and Stability of Poorly Water-Soluble Drugs. In: *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics.* pp. 281–305. Elsevier (2017)
162. Kumar, A., Prasad, K.S.: Role of nano-selenium in health and environment. *J Biotechnol.* 325, 152–163 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2020.11.004>
163. Louër, D.: Powder X-Ray Diffraction, Applications. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry.* pp. 723–731. Elsevier (2017)
164. DeTata, D.A., Fillingham, R.M., D'Uva, J.: Explosives: Overview. In: *Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition.* pp. 356–390. Elsevier (2023)
165. Lechien, T., Dehaerne, E., Dey, B., Blanco, V., Halder, S., De Gendt, S., Meert, W.: Automated Semiconductor Defect Inspection in Scanning Electron Microscope Images: a Systematic Review. (2023)
166. Burnette, J.L., Williams, L.J.: Structural equation modeling (SEM): An introduction to basic techniques and advanced issues. *Research in organizations: Foundations and methods of inquiry.* 143–160 (2005)
167. Inkson, B.J.: Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods.* pp. 17–43. Elsevier (2016)

168. Newbury*, D.E., Ritchie, N.W.M.: Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? *Scanning*. 35, 141–168 (2013). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sca.21041>
169. Burdet, P., Croxall, S.A., Midgley, P.A.: Enhanced quantification for 3D SEM–EDS: Using the full set of available X-ray lines. *Ultramicroscopy*. 148, 158–167 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.10.010>
170. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z.L., Joy, D.: Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. pp. 1–40. Springer New York, New York, NY (2006)
171. Hajizadeh, Z., Taheri-Ledari, R., Asl, F.R.: Identification and analytical methods. In: *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions*. pp. 33–51. Elsevier (2022)
172. Morrison, C., Sun, H., Yao, Y., Loomis, R.A., Buhro, W.E.: Methods for the ICP-OES Analysis of Semiconductor Materials. *Chemistry of Materials*. 32, 1760–1768 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00255>
173. Douvris, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., Thomas, R.: How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*. 905, 167242 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>
174. Mudalige, T., Qu, H., Van Haute, D., Ansar, S.M., Paredes, A., Ingle, T.: Characterization of Nanomaterials. In: *Nanomaterials for Food Applications*. pp. 313–353. Elsevier (2019)
175. de la Guardia, M., Armenta, S.: Multianalyte Determination Versus One-at-a-Time Methodologies. Presented at the (2011)
176. Hou, X., Jones, B.T.: Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry, (2000)
177. Faraji, M., Yamini, Y., Salehi, N.: Characterization of magnetic nanomaterials. In: *Magnetic Nanomaterials in Analytical Chemistry*. pp. 39–60. Elsevier (2021)
178. NicDaéid, N.: Systematic Drug Identification ☆. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier (2018)
179. Khalid, K., Ishak, R., Chowdhury, Z.Z.: UV–Vis spectroscopy in non-destructive testing. In: *Non-Destructive Material Characterization Methods*. pp. 391–416. Elsevier (2024)
180. Mtewa, T.K., Yapuwa, H.Y., Mulwafu, W.: Water testing for potential phytochemical contamination and poisoning. In: *Phytochemistry, the Military and Health*. pp. 427–442. Elsevier (2021)
181. Shetty, A., Goyal, A.: Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Mater Today Proc*. 65, 3881–3886 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.173>
182. Assmann, C., Scott, A., Biller, D.: Online total organic carbon (TOC) monitoring for water and wastewater treatment plants processes and operations optimization. *Drink Water Eng Sci*. 10, 61–68 (2017). <https://doi.org/10.5194/dwes-10-61-2017>
183. Mishra, A., Chhonker, Y.S., Bisen, A.C., Prasad, Y.D., Tulsankar, S.L., Chandasana, H., Dey, T., Verma, S.K., Bala, V., Kanojiya, S., Ghatak, S., Bhatta, R.S.: Rapid and Simultaneous

Analysis of Multiple Classes of Antimicrobial Drugs by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry and Its Application to Routine Biomedical, Food, and Soil Analyses. *ACS Omega*. 5, 31584–31597 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03863>

184. Chan, C.-L., Wai, H.K.-F., Wu, P., Lai, S.-W., Chan, O.S.-K., Tun, H.M.: A Universal LC-MS/MS Method for Simultaneous Detection of Antibiotic Residues in Animal and Environmental Samples. *Antibiotics*. 11, 845 (2022). <https://doi.org/10.3390/antibiotics11070845>
185. Rehm, S., Rentsch, K.M.: LC-MS/MS method for nine different antibiotics. *Clinica Chimica Acta*. 511, 360–367 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cca.2020.11.001>
186. Chen, G.-L., Fang, Y.-Y.: The LC-MS/MS Methods for the Determination of Specific Antibiotics Residues in Food Matrices. Presented at the (2011)
187. Du, S., Zhang, F.: General applications of density functional theory in photocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*. 61, 1–36 (2024). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(24\)60006-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(24)60006-9)
188. Bartolotti, L.J., Flurchick, K.: An Introduction to Density Functional Theory. Presented at the January (1996)
189. Jahn, S., Kowalski, P.M.: Theoretical Approaches to Structure and Spectroscopy of Earth Materials. *Rev Mineral Geochem*. 78, 691–743 (2014). <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.17>
190. Koch, W., Holthausen, M.C.: A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley (2001)
191. Born, M., Oppenheimer, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann Phys*. 389, 457–484 (1927). <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
192. Young, D.C.: Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. Wiley (2001)
193. Jamal, A., Ali, S., Siddiqui, I., Qureshi, S., Jahangir, M.: A brief review of Hartree-Fock Self-Consistent Field Approximation and Application of its Variants on Atoms with $Z=1-20$ and Few Heavy Atoms. (2022)
194. Jönsson, P., Godefroid, M., Gaigalas, G., Ekman, J., Grumer, J., Li, W., Li, J., Brage, T., Grant, I.P., Bieroń, J., Fischer, C.F.: An Introduction to Relativistic Theory as Implemented in GRASP. *Atoms*. 11, 7 (2022). <https://doi.org/10.3390/atoms11010007>
195. Ira N. Levine: Quantum Chemistry. Pearson (2013)
196. Novoa, T., Peccati, F., Alonso, M., Arias-Olivares, D., Bohorquez, H., Contreras-García, J.: New Developments in the Non Covalent Interaction (NCI) Index. In: *Comprehensive Computational Chemistry*. pp. 210–227. Elsevier (2023)
197. Zhang, R., Zhao, C., Huo, Y., Han, Y., Hong, J., Liu, Y., Zhang, A., Guo, R., Ai, Y.: Theoretical calculation of toxic/radioactive metal ion capture by novel nanomaterials. In: *Emerging Nanomaterials for Recovery of Toxic and Radioactive Metal Ions from Environmental Media*. pp. 313–379. Elsevier (2022)
198. Chen, J., Xu, Z., Chen, Y.: Introduction of density functional theory. In: *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals*. pp. 1–12. Elsevier (2020)

199. Rushton, P.P.: Towards a non-local density functional description of exchange and correlation. Presented at the (2002)
200. Hasnip, P.J., Refson, K., Probert, M.I.J., Yates, J.R., Clark, S.J., Pickard, C.J.: Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 372, 20130270 (2014). <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0270>
201. Kümmel, S., Kronik, L.: Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Rev Mod Phys.* 80, 3–60 (2008). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.3>
202. Capelle, K.: A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics.* 36, 1318–1343 (2006). <https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000700035>
203. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.* 77, 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
204. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review.* 136, B864–B871 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
205. Salami, N., Shokri, A.: Electronic structure of solids and molecules. Presented at the (2021)
206. Sham, L.J., Kohn, W.: One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Physical Review.* 145, 561–567 (1966). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.561>
207. Alfè, D.: The Ab Initio Treatment of High-Pressure and High-Temperature Mineral Properties and Behavior. In: *Treatise on Geophysics.* pp. 369–392. Elsevier (2015)
208. Khein, A., Singh, D.J., Umrigar, C.J.: All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. *Phys Rev B.* 51, 4105–4109 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4105>
209. Kohanoff, J.: *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules.* Cambridge University Press (2006)
210. Goh, T.: *Exchange-Correlation Functionals: GGA vs. meta-GGA.* (2020)
211. Tao, J., Perdew, J.P., Staroverov, V.N., Scuseria, G.E.: Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys Rev Lett.* 91, 146401 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
212. Staroverov, V.N., Scuseria, G.E., Tao, J., Perdew, J.P.: Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Phys Rev B.* 69, 075102 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075102>
213. Hopmann, K.H., Himo, F.: Quantum Chemical Modeling of Enzymatic Reactions – Applications to Epoxide-Transforming Enzymes. In: *Comprehensive Natural Products II.* pp. 719–747. Elsevier (2010)
214. Piela, L.: Chasing the Correlation Dragon: Density Functional Theory (DFT). In: *Ideas of Quantum Chemistry.* pp. 191–252. Elsevier (2020)

215. Beiranvand, R.: Hybrid exchange–correlation energy functionals for accurate prediction of the electronic and optical properties of alkaline-earth metal oxides. *Mater Sci Semicond Process.* 135, 106092 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106092>
216. Savin, A.: On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory. Presented at the (1996)
217. Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., Hirao, K.: A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J Chem Phys.* 115, 3540–3544 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1383587>
218. Chai, J.-D., Head-Gordon, M.: Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 10, 6615 (2008). <https://doi.org/10.1039/b810189b>
219. Tsuneda, T., Hirao, K.: Long-range correction for density functional theory. *WIREs Computational Molecular Science.* 4, 375–390 (2014). <https://doi.org/10.1002/wcms.1178>
220. Yilmazer, N.D., Korth, M.: Comparison of Molecular Mechanics, Semi-Empirical Quantum Mechanical, and Density Functional Theory Methods for Scoring Protein–Ligand Interactions. *J Phys Chem B.* 117, 8075–8084 (2013). <https://doi.org/10.1021/jp402719k>
221. Christensen, A.S., Kubař, T., Cui, Q., Elstner, M.: Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. *Chem Rev.* 116, 5301–5337 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00584>
222. Cui, Q., Elstner, M.: Density functional tight binding: values of semi-empirical methods in an ab initio era. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 14368–14377 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP00908H>
223. Thiel, W.: Semiempirical quantum–chemical methods. *WIREs Computational Molecular Science.* 4, 145–157 (2014). <https://doi.org/10.1002/wcms.1161>
224. Navarra, W., Ritacco, I., Sacco, O., Caporaso, L., Farnesi Camellone, M., Venditto, V., Vaiano, V.: Density Functional Theory Study and Photocatalytic Activity of ZnO/N-Doped TiO₂ Heterojunctions. *The Journal of Physical Chemistry C.* 126, 7000–7011 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00152>
225. Pierre, C.: LOCALIZATION. In: *Encyclopedia of Vibration*. pp. 741–751. Elsevier (2001)
226. Kresse, G., Furthmüller, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci.* 6, 15–50 (1996). [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
227. Martin, R.M.: *Electronic Structure*. Cambridge University Press (2020)
228. Kresse, G., Joubert, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B.* 59, 1758–1775 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
229. Troullier, N., Martins, J.L.: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B.* 43, 1993–2006 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
230. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B.* 13, 5188–5192 (1976). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>

231. Methfessel, M., Paxton, A.T.: High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys Rev B*. 40, 3616–3621 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
232. Ho, K.-M., Fu, C.L., Harmon, B.N., Weber, W., Hamann, D.R.: Vibrational Frequencies and Structural Properties of Transition Metals via Total-Energy Calculations. *Phys Rev Lett*. 49, 673–676 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.673>
233. Marzari, N., Vanderbilt, D., De Vita, A., Payne, M.C.: Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface. *Phys Rev Lett*. 82, 3296–3299 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3296>
234. Schwerdtfeger, P.: The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem*. 12, 3143–3155 (2011). <https://doi.org/10.1002/cphc.201100387>
235. Cococcioni, M., de Gironcoli, S.: Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the $\text{LDA} + \text{U}$ method. *Phys Rev B*. 71, 35105 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>
236. Himmetoglu, B., Floris, A., de Gironcoli, S., Cococcioni, M.: Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *Int J Quantum Chem*. 114, 14–49 (2014). <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
237. Liechtenstein, A.I., Anisimov, V.I., Zaanen, J.: Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys Rev B*. 52, R5467–R5470 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>
238. Tolba, S.A., Gameel, K.M., Ali, B.A., Almossalami, H.A., Allam, N.K.: The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. In: *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application*. InTech (2018)
239. Anisimov, V.I., Zaanen, J., Andersen, O.K.: Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys Rev B*. 44, 943–954 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>
240. Gusarov, S.: Advances in Computational Methods for Modeling Photocatalytic Reactions: A Review of Recent Developments. *Materials*. 17, 2119 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17092119>
241. Xiong, J., Di, J., Xia, J., Zhu, W., Li, H.: Surface Defect Engineering in 2D Nanomaterials for Photocatalysis. *Adv Funct Mater*. 28, (2018). <https://doi.org/10.1002/adfm.201801983>
242. FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*. 63, 515–582 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
243. Levchenko, S. V., Ren, X., Wieferink, J., Johanni, R., Rinke, P., Blum, V., Scheffler, M.: Hybrid functionals for large periodic systems in an all-electron, numeric atom-centered basis framework. *Comput Phys Commun*. 192, 60–69 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.02.021>
244. Medford, A.J., Vojvodic, A., Hummelshøj, J.S., Voss, J., Abild-Pedersen, F., Studt, F., Bligaard, T., Nilsson, A., Nørskov, J.K.: From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *J Catal*. 328, 36–42 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033>

245. Jiao, S., Fu, X., Huang, H.: Descriptors for the Evaluation of Electrocatalytic Reactions: d-Band Theory and Beyond. *Adv Funct Mater.* 32, (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202107651>
246. Ogunkunle, S.A., Mortier, F., Bouzid, A., Hinsch, J.J., Zhang, L., Wu, Z., Bernard, S., Zhu, Y., Wang, Y.: Navigating Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Descriptors for Electrocatalyst Design. *Catalysts.* 14, 608 (2024). <https://doi.org/10.3390/catal14090608>
247. González-Poggini, S.: Hydrogen evolution descriptors: A review for electrocatalyst development and optimization. *Int J Hydrogen Energy.* 59, 30–42 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.362>
248. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 21, 395502 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
249. Milović, M.D., Vasić Anićijević, D.D., Jugović, D., Anićijević, V.J., Veselinović, L., Mitrić, M., Uskoković, D.: On the presence of antisite defect in monoclinic Li₂FeSiO₄ – A combined X-Ray diffraction and DFT study. *Solid State Sci.* 87, 81–86 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.008>
250. Batalović, K., Radaković, J., Bundaleski, N., Rakočević, Z., Pašti, I., Skorodumova, N. V., Rangel, C.M.: Origin of photocatalytic activity enhancement in Pd/Pt-deposited anatase N-TiO₂ – experimental insights and DFT study of the (001) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 22, 18536–18547 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0CP03186K>
251. Kokalj, A.: XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J Mol Graph Model.* 17, 176–179 (1999). [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
252. Henkelman, G., Arnaldsson, A., Jónsson, H.: A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput Mater Sci.* 36, 354–360 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>
253. D. V., S., K. T., R., Jayakumar, N., E., S.: pH dependent synthesis of TiO₂ nanoparticles exerts its effect on bacterial growth inhibition and osteoblasts proliferation. *AIP Adv.* 10, 095119 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0020029>
254. Tsega, M., Dejene, F.B.: Influence of acidic pH on the formulation of TiO₂ nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property. *Heliyon.* 3, 246 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017>
255. Kraus, W., Nolze, G.: POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J Appl Crystallogr.* 29, 301–303 (1996). <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
256. Patterson, A.L.: The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review.* 56, 978–982 (1939). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

257. Kittel, C.: Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons (2005)
258. De Angelis, F., Di Valentin, C., Fantacci, S., Vittadini, A., Selloni, A.: Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO₂ Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials. *Chem Rev.* 114, 9708–9753 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr500055q>
259. Halpern, A.M.: From Dimer to Crystal: Calculating the Cohesive Energy of Rare Gas Solids. *J Chem Educ.* 89, 592–597 (2012). <https://doi.org/10.1021/ed200348j>
260. Tran, H.D., Nguyen, D.Q., Do, P.T., Tran, U.N.P.: Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Adv.* 13, 16915–16925 (2023). <https://doi.org/10.1039/D3RA01970E>
261. Kolb, M.J., Calle-Vallejo, F.: The bifunctional volcano plot: thermodynamic limits for single-atom catalysts for oxygen reduction and evolution. *J Mater Chem A Mater.* 10, 5937–5941 (2022). <https://doi.org/10.1039/D1TA08366J>
262. Rankin, R.B., Waldt, C.T.: Computational Screening for Developing Optimal Intermetallic Transition Metal Pt-Based ORR Catalysts at the Predictive Volcano Peak. *The Journal of Physical Chemistry C.* 123, 13236–13245 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11494>
263. Esrafil, A., Salimi, M., Jonidi Jafari, A., Reza Sobhi, H., Gholami, M., Rezaei Kalantary, R.: Pt-based TiO₂ photocatalytic systems: A systematic review. *J Mol Liq.* 352, 118685 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118685>
264. An, T., Yang, H., Li, G., Song, W., Cooper, W.J., Nie, X.: Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. *Appl Catal B.* 94, 288–294 (2010). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.002>
265. Gunawan, G., Prasetya, N.B.A., Wijaya, R.A.: Degradation of Ciprofloxacin (CIP) Antibiotic Waste using The Advanced Oxidation Process (AOP) Method with Ferrate (VI) from Extreme Base Electrosynthesis. *Trends in Sciences.* 20, 6639 (2023). <https://doi.org/10.48048/tis.2023.6639>
266. Jiménez-Salcedo, M., Monge, M., Tena, M.T.: Study of intermediate by-products and mechanism of the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water using graphitized carbon nitride nanosheets. *Chemosphere.* 247, 125910 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125910>
267. Wolski, L., Grzelak, K., Muńko, M., Frankowski, M., Grzyb, T., Nowaczyk, G.: Insight into photocatalytic degradation of ciprofloxacin over CeO₂/ZnO nanocomposites: Unravelling the synergy between the metal oxides and analysis of reaction pathways. *Appl Surf Sci.* 563, 150338 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150338>
268. Hu, X., Hu, X., Peng, Q., Zhou, L., Tan, X., Jiang, L., Tang, C., Wang, H., Liu, S., Wang, Y., Ning, Z.: Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂. *Chemical Engineering Journal.* 380, 122366 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122366>
269. Durán-Álvarez, J.C., Avella, E., Ramírez-Zamora, R.M., Zanella, R.: Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catal Today.* 266, 175–187 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.033>

270. Mohite, V.S., Mahadik, M.A., Kumbhar, S.S., Hunge, Y.M., Kim, J.H., Moholkar, A.V., Rajpure, K.Y., Bhosale, C.H.: Photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using Au doped TiO₂ thin films. *J Photochem Photobiol B.* 142, 204–211 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.12.004>
271. Williams, A.J., Grulke, C.M., Edwards, J., McEachran, A.D., Mansouri, K., Baker, N.C., Patlewicz, G., Shah, I., Wambaugh, J.F., Judson, R.S., Richard, A.M.: The CompTox Chemistry Dashboard: a community data resource for environmental chemistry. *J Cheminform.* 9, 61 (2017). <https://doi.org/10.1186/s13321-017-0247-6>
272. United Nations: Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). United Nations Publications (2015)
273. Gan, Y., Zhang, M., Xiong, J., Zhu, J., Li, W., Zhang, C., Cheng, G.: Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO₂ hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 96, 229–242 (2019). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.015>
274. Triquet, T., Tendero, C., Latapie, L., Manero, M.-H., Richard, R., Andriantsiferana, C.: TiO₂ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LEDs - kinetics and mechanisms. *J Environ Chem Eng.* 8, 104544 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104544>
275. Hunge, Y.M., Yadav, A.A., Kang, S.-W., Jun Lim, S., Kim, H.: Visible light activated MoS₂/ZnO composites for photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic and hydrogen production. *J Photochem Photobiol A Chem.* 434, 114250 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114250>
276. Lee, B.-H., Gong, E., Kim, M., Park, S., Kim, H.R., Lee, J., Jung, E., Lee, C.W., Bok, J., Jung, Y., Kim, Y.S., Lee, K.-S., Cho, S.-P., Jung, J.-W., Cho, C.-H., Lebègue, S., Nam, K.T., Kim, H., In, S.-I., Hyeon, T.: Electronic interaction between transition metal single-atoms and anatase TiO₂ boosts CO₂ photoreduction with H₂O. *Energy Environ Sci.* 15, 601–609 (2022). <https://doi.org/10.1039/D1EE01574E>
277. Rytwo, G., Zelkind, A.L.: Evaluation of Kinetic Pseudo-Order in the Photocatalytic Degradation of Ofloxacin. *Catalysts.* 12, 24 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal12010024>
278. Gan, Y., Wei, Y., Xiong, J., Cheng, G.: Impact of post-processing modes of precursor on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous TiO₂ nanocrystallite aggregates towards ciprofloxacin removal. *Chemical Engineering Journal.* 349, 1–16 (2018). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.051>
279. Yaacob, N.A., Khasri, A., Ridzuan, J.M., Salleh, N.H.M., Chaijak, P.: Synergistic Adsorption/Photodegradation of Ciprofloxacin by UV light-driven Nanocomposite Photocatalyst of Cu doped AC/TiO₂: Experimental design via RSM-CCD, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2984198/v1>, (2023)
280. Diao, Z.-H., Xu, X.-R., Jiang, D., Liu, J.-J., Kong, L.-J., Li, G., Zuo, L.-Z., Wu, Q.-H.: Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and ciprofloxacin oxidation over TiO₂/FeO composite under aerobic conditions: Performance, durability, pathway and mechanism. *Chemical Engineering Journal.* 315, 167–176 (2017). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.006>

281. Suwannaruang, T., Hildebrand, J.P., Taffa, D.H., Wark, M., Kamonsuangkasem, K., Chirawatkul, P., Wantala, K.: Visible light-induced degradation of antibiotic ciprofloxacin over Fe–N–TiO₂ mesoporous photocatalyst with anatase/rutile/brookite nanocrystal mixture. *J Photochem Photobiol A Chem.* 391, 112371 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112371>
282. Ravi, R., Golder, A.K.: A tuneable bioinspired process of Pt-doping in TiO₂ for improved photoelectrochemical and photocatalytic functionalities. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 663, 131034 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131034>
283. Motlagh, P.Y., Akay, S., Kayan, B., Khataee, A.: Ultrasonic assisted photocatalytic process for degradation of ciprofloxacin using TiO₂-Pd nanocomposite immobilized on pumice stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 104, 582–591 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.09.007>

Прилози

Прилог 1.

Слика П1. Улазни параметри DFT прорачуна везивања метала на титан(IV)-оксиду

```
&control
  calculation = 'relax'
  prefix = 'TiO2-slab-Pt-hollow1-spin'
  pseudo_dir = 'Pseudo'
  outdir = 'Rezultati'
  forc_conv_thr = 1d-4
&system
 ibrav = 0,
  nat = 13,
  ntyp = 3,
  ecutwfc = 50 ,
  ecutrho = 500 ,
occupations = 'smearing',
  smearing    = 'gauss',
  degauss     = 0.007D0,
  nspin = 2,
  starting_magnetization(3) = 0.7,
  lda_plus_u = .TRUE.,
  lda_plus_u_kind = 0,
  Hubbard_alpha(2) = 3,
/
&electrons
conv_thr = 1.0d-6,
mixing_mode = 'local-TF',
mixing_beta = 0.7D0,
/
&IONS
  ion_dynamics = 'damp' ,
/
ATOMIC_SPECIES
O      1.00 O.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
Ti     1.00 Ti.pbe-spn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
Pt     1.00 Pt.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
O      0.304800000  0.304800000  0.000000000  0 0 0
O      0.695200000  0.695200000  0.000000000  0 0 0
O      0.195200000  0.804800000  0.055917000  0 0 0
O      0.804800000  0.195200000  0.055917000  0 0 0
Ti     0.500000000  0.500000000  0.055917000  0 0 0
Ti     0.000000000  0.000000000  0.000000000  0 0 0
O      0.304800000  0.304800000  0.11183
O      0.695200000  0.695200000  0.11183
O      0.195200000  0.804800000  0.16775
O      0.804800000  0.195200000  0.16775
Ti     0.500000000  0.500000000  0.16775
Ti     0.000000000  0.000000000  0.11183
Pt     0.000000000  0.500000000  0.16775
K_POINTS AUTOMATIC
4 4 1 1 1 1
CELL_PARAMETERS (bohr)
8.7693177 0 0
0 8.7693177 0
0 0 50.17488938
```

Прилог 2.

Слика П2. Улазни параметри DFT прорачуна изолованог атома метала

```
&CONTROL
  calculation = 'relax' ,
  outdir = 'Rezultati' ,
  pseudo_dir = 'Pseudo' ,
  prefix = 'Pt' ,
  nstep      = 150,

/

&SYSTEM
 ibrav = 0,
  nat = 1,
  ntyp = 1,
  ecutwfc = 50 ,
  ecutrho = 500 ,
occupations = 'smearing',
  smearing    = 'gauss',
  degauss     = 0.007D0,
  nspin = 2,
  starting_magnetization(1) = 0.7,

/

&ELECTRONS
  conv_thr      = 1.D-6,
  mixing_mode = 'local-TF',
  mixing_beta = 0.7D0,
/

&IONS
  ion_dynamics = 'damp',

/

ATOMIC_SPECIES

Pt  1.00 Pt.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

Pt  0.00000  0.00000  0.00000

CELL_PARAMETERS {angstrom}
20.000000  0.000000  0.000000
0.00000  20.000000  0.000000
0.000000  0.000000  20.000000

K_POINTS { gamma }
```

Прилог 3.

Табела П1. Измерени интензитети LCMS/MS сигнала за времена деградације 0-240 минута

C:\Xcalibur\LCPI_uz_0min_u_MF_50B1C protok 15 u/min CPI_uz_0min_u_MF_50B1C#2-104 F: ITMS + c ESI Full ms [90.0 m/z= 200.00-500.00 <table> <tr> <th>m/z</th><th>Intensity</th><th>Relative</th></tr> <tr><td>206.96</td><td>13528.3</td><td>2.61</td></tr> <tr><td>210.98</td><td>6884.3</td><td>1.33</td></tr> <tr><td>214.92</td><td>14941.7</td><td>2.89</td></tr> <tr><td>216.90</td><td>11763.7</td><td>2.27</td></tr> <tr><td>218.93</td><td>24360.6</td><td>4.71</td></tr> <tr><td>220.97</td><td>13831.9</td><td>2.67</td></tr> <tr><td>222.97</td><td>24828.0</td><td>4.80</td></tr> <tr><td>235.02</td><td>8021.5</td><td>1.70</td></tr> <tr><td>238.05</td><td>6355.4</td><td>1.23</td></tr> <tr><td>238.99</td><td>17040.3</td><td>3.29</td></tr> <tr><td>246.93</td><td>48894.0</td><td>9.45</td></tr> <tr><td>248.94</td><td>29566.0</td><td>5.71</td></tr> <tr><td>250.07</td><td>9235.9</td><td>1.70</td></tr> <tr><td>250.97</td><td>72092.6</td><td>13.93</td></tr> <tr><td>252.03</td><td>7860.9</td><td>1.48</td></tr> <tr><td>252.98</td><td>8493.0</td><td>1.64</td></tr> <tr><td>254.95</td><td>19201.6</td><td>3.72</td></tr> <tr><td>266.90</td><td>9291.9</td><td>1.80</td></tr> <tr><td>274.83</td><td>16156.4</td><td>3.12</td></tr> <tr><td>277.00</td><td>8913.0</td><td>1.72</td></tr> <tr><td>278.03</td><td>65758.8</td><td>12.70</td></tr> <tr><td>280.11</td><td>11110.6</td><td>2.16</td></tr> <tr><td>281.04</td><td>7274.3</td><td>1.41</td></tr> <tr><td>282.88</td><td>48593.7</td><td>9.39</td></tr> <tr><td>287.01</td><td>8521.5</td><td>1.65</td></tr> <tr><td>296.12</td><td>14190.0</td><td>2.74</td></tr> <tr><td>301.10</td><td>10326.8</td><td>2.00</td></tr> <tr><td>310.90</td><td>25756.8</td><td>4.98</td></tr> <tr><td>314.83</td><td>13513.4</td><td>2.61</td></tr> <tr><td>332.09</td><td>517628.8</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>333.11</td><td>99016.5</td><td>19.20</td></tr> <tr><td>334.15</td><td>13178.1</td><td>2.55</td></tr> <tr><td>348.16</td><td>8687.2</td><td>1.67</td></tr> <tr><td>354.12</td><td>10954.4</td><td>2.12</td></tr> <tr><td>376.34</td><td>6087.2</td><td>1.33</td></tr> </table>	m/z	Intensity	Relative	206.96	13528.3	2.61	210.98	6884.3	1.33	214.92	14941.7	2.89	216.90	11763.7	2.27	218.93	24360.6	4.71	220.97	13831.9	2.67	222.97	24828.0	4.80	235.02	8021.5	1.70	238.05	6355.4	1.23	238.99	17040.3	3.29	246.93	48894.0	9.45	248.94	29566.0	5.71	250.07	9235.9	1.70	250.97	72092.6	13.93	252.03	7860.9	1.48	252.98	8493.0	1.64	254.95	19201.6	3.72	266.90	9291.9	1.80	274.83	16156.4	3.12	277.00	8913.0	1.72	278.03	65758.8	12.70	280.11	11110.6	2.16	281.04	7274.3	1.41	282.88	48593.7	9.39	287.01	8521.5	1.65	296.12	14190.0	2.74	301.10	10326.8	2.00	310.90	25756.8	4.98	314.83	13513.4	2.61	332.09	517628.8	100.00	333.11	99016.5	19.20	334.15	13178.1	2.55	348.16	8687.2	1.67	354.12	10954.4	2.12	376.34	6087.2	1.33	CIP_uz30min_u_MF_50B1C_mz_200-5 protok 15 u/min CIP_uz30min_u_MF_50B1C_mz_200-5 F: ITMS + c ESI Full ms [200.0 m/z= 200.00-500.00 <table> <tr> <th>m/z</th><th>Intensity</th><th>Relative</th></tr> <tr><td>206.98</td><td>12651.5</td><td>12.56</td></tr> <tr><td>211.00</td><td>8733.7</td><td>8.67</td></tr> <tr><td>214.99</td><td>9702.8</td><td>9.63</td></tr> <tr><td>217.02</td><td>13973.3</td><td>13.87</td></tr> <tr><td>218.97</td><td>14837.5</td><td>14.73</td></tr> <tr><td>220.98</td><td>28730.7</td><td>28.51</td></tr> <tr><td>222.98</td><td>27393.6</td><td>27.19</td></tr> <tr><td>224.25</td><td>10901.0</td><td>10.82</td></tr> <tr><td>225.03</td><td>43306.5</td><td>42.98</td></tr> <tr><td>227.07</td><td>8490.0</td><td>8.43</td></tr> <tr><td>238.99</td><td>15568.8</td><td>15.45</td></tr> <tr><td>246.86</td><td>24206.7</td><td>24.02</td></tr> <tr><td>249.00</td><td>15940.5</td><td>15.82</td></tr> <tr><td>250.97</td><td>46645.3</td><td>46.29</td></tr> <tr><td>253.03</td><td>11671.0</td><td>11.58</td></tr> <tr><td>255.01</td><td>13473.1</td><td>13.37</td></tr> <tr><td>257.07</td><td>15313.0</td><td>15.20</td></tr> <tr><td>263.04</td><td>12155.9</td><td>12.06</td></tr> <tr><td>274.27</td><td>10444.5</td><td>10.37</td></tr> <tr><td>275.08</td><td>15210.2</td><td>15.10</td></tr> <tr><td>279.05</td><td>55554.0</td><td>55.13</td></tr> <tr><td>280.10</td><td>9791.0</td><td>9.72</td></tr> <tr><td>282.97</td><td>21107.3</td><td>20.95</td></tr> <tr><td>296.15</td><td>9742.0</td><td>9.67</td></tr> <tr><td>301.10</td><td>10166.2</td><td>10.09</td></tr> <tr><td>306.06</td><td>35422.7</td><td>35.16</td></tr> <tr><td>307.10</td><td>11463.0</td><td>11.38</td></tr> <tr><td>310.94</td><td>10300.5</td><td>10.30</td></tr> <tr><td>330.11</td><td>8996.0</td><td>8.93</td></tr> <tr><td>332.07</td><td>100760.5</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>333.13</td><td>22682.0</td><td>22.51</td></tr> <tr><td>334.10</td><td>36341.9</td><td>35.97</td></tr> <tr><td>335.10</td><td>8359.4</td><td>8.30</td></tr> <tr><td>348.09</td><td>17532.1</td><td>17.40</td></tr> <tr><td>362.09</td><td>12533.2</td><td>12.44</td></tr> </table>	m/z	Intensity	Relative	206.98	12651.5	12.56	211.00	8733.7	8.67	214.99	9702.8	9.63	217.02	13973.3	13.87	218.97	14837.5	14.73	220.98	28730.7	28.51	222.98	27393.6	27.19	224.25	10901.0	10.82	225.03	43306.5	42.98	227.07	8490.0	8.43	238.99	15568.8	15.45	246.86	24206.7	24.02	249.00	15940.5	15.82	250.97	46645.3	46.29	253.03	11671.0	11.58	255.01	13473.1	13.37	257.07	15313.0	15.20	263.04	12155.9	12.06	274.27	10444.5	10.37	275.08	15210.2	15.10	279.05	55554.0	55.13	280.10	9791.0	9.72	282.97	21107.3	20.95	296.15	9742.0	9.67	301.10	10166.2	10.09	306.06	35422.7	35.16	307.10	11463.0	11.38	310.94	10300.5	10.30	330.11	8996.0	8.93	332.07	100760.5	100.00	333.13	22682.0	22.51	334.10	36341.9	35.97	335.10	8359.4	8.30	348.09	17532.1	17.40	362.09	12533.2	12.44	CPI_uz_60min_u_MF_50B1C_DP 291 protok 15 u/min CPI_uz_60min_u_MF_50B1C_DP 291 F: ITMS + c ESI Full ms [200.0 m/z= 200.00-500.00 <table> <tr> <th>m/z</th><th>Intensity</th><th>Relative</th></tr> <tr><td>206.90</td><td>13231.7</td><td>16.00</td></tr> <tr><td>214.93</td><td>15692.5</td><td>19.07</td></tr> <tr><td>216.93</td><td>10304.1</td><td>12.52</td></tr> <tr><td>218.91</td><td>27763.0</td><td>33.73</td></tr> <tr><td>220.95</td><td>12406.5</td><td>15.07</td></tr> <tr><td>222.97</td><td>25689.6</td><td>31.23</td></tr> <tr><td>235.04</td><td>9321.0</td><td>11.33</td></tr> <tr><td>238.98</td><td>11970.5</td><td>14.54</td></tr> <tr><td>246.90</td><td>56717.4</td><td>68.92</td></tr> <tr><td>248.93</td><td>33254.6</td><td>40.41</td></tr> <tr><td>250.07</td><td>9463.3</td><td>11.50</td></tr> <tr><td>250.94</td><td>82300.0</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>252.01</td><td>8609.7</td><td>10.46</td></tr> <tr><td>252.97</td><td>7105.3</td><td>8.63</td></tr> <tr><td>254.80</td><td>21972.0</td><td>26.70</td></tr> <tr><td>263.02</td><td>22158.2</td><td>26.92</td></tr> <tr><td>266.97</td><td>7492.6</td><td>9.10</td></tr> <tr><td>274.02</td><td>10557.7</td><td>12.55</td></tr> <tr><td>276.90</td><td>10519.0</td><td>12.70</td></tr> <tr><td>278.99</td><td>49033.3</td><td>59.58</td></tr> <tr><td>280.08</td><td>7870.8</td><td>9.56</td></tr> <tr><td>282.85</td><td>48965.3</td><td>60.71</td></tr> <tr><td>291.06</td><td>7800.5</td><td>9.60</td></tr> <tr><td>306.10</td><td>27012.4</td><td>32.02</td></tr> <tr><td>307.09</td><td>7128.0</td><td>8.66</td></tr> <tr><td>310.85</td><td>26420.6</td><td>32.10</td></tr> <tr><td>330.13</td><td>7315.3</td><td>8.89</td></tr> <tr><td>332.11</td><td>34409.4</td><td>41.81</td></tr> <tr><td>333.21</td><td>9469.0</td><td>11.51</td></tr> <tr><td>334.09</td><td>67798.4</td><td>82.30</td></tr> <tr><td>335.10</td><td>13618.3</td><td>16.55</td></tr> <tr><td>346.13</td><td>10699.1</td><td>13.00</td></tr> <tr><td>348.07</td><td>20036.1</td><td>24.35</td></tr> <tr><td>362.10</td><td>24302.3</td><td>29.53</td></tr> <tr><td>366.15</td><td>8011.4</td><td>9.73</td></tr> </table>	m/z	Intensity	Relative	206.90	13231.7	16.00	214.93	15692.5	19.07	216.93	10304.1	12.52	218.91	27763.0	33.73	220.95	12406.5	15.07	222.97	25689.6	31.23	235.04	9321.0	11.33	238.98	11970.5	14.54	246.90	56717.4	68.92	248.93	33254.6	40.41	250.07	9463.3	11.50	250.94	82300.0	100.00	252.01	8609.7	10.46	252.97	7105.3	8.63	254.80	21972.0	26.70	263.02	22158.2	26.92	266.97	7492.6	9.10	274.02	10557.7	12.55	276.90	10519.0	12.70	278.99	49033.3	59.58	280.08	7870.8	9.56	282.85	48965.3	60.71	291.06	7800.5	9.60	306.10	27012.4	32.02	307.09	7128.0	8.66	310.85	26420.6	32.10	330.13	7315.3	8.89	332.11	34409.4	41.81	333.21	9469.0	11.51	334.09	67798.4	82.30	335.10	13618.3	16.55	346.13	10699.1	13.00	348.07	20036.1	24.35	362.10	24302.3	29.53	366.15	8011.4	9.73															
m/z	Intensity	Relative																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
206.96	13528.3	2.61																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
210.98	6884.3	1.33																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
214.92	14941.7	2.89																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
216.90	11763.7	2.27																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.93	24360.6	4.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
220.97	13831.9	2.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
222.97	24828.0	4.80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
235.02	8021.5	1.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
238.05	6355.4	1.23																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
238.99	17040.3	3.29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
246.93	48894.0	9.45																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
248.94	29566.0	5.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.07	9235.9	1.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.97	72092.6	13.93																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.03	7860.9	1.48																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.98	8493.0	1.64																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
254.95	19201.6	3.72																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
266.90	9291.9	1.80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
274.83	16156.4	3.12																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
277.00	8913.0	1.72																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
278.03	65758.8	12.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
280.11	11110.6	2.16																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
281.04	7274.3	1.41																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
282.88	48593.7	9.39																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
287.01	8521.5	1.65																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
296.12	14190.0	2.74																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
301.10	10326.8	2.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
310.90	25756.8	4.98																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
314.83	13513.4	2.61																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
332.09	517628.8	100.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
333.11	99016.5	19.20																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
334.15	13178.1	2.55																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
348.16	8687.2	1.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
354.12	10954.4	2.12																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
376.34	6087.2	1.33																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
m/z	Intensity	Relative																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
206.98	12651.5	12.56																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
211.00	8733.7	8.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
214.99	9702.8	9.63																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
217.02	13973.3	13.87																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.97	14837.5	14.73																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
220.98	28730.7	28.51																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
222.98	27393.6	27.19																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
224.25	10901.0	10.82																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
225.03	43306.5	42.98																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
227.07	8490.0	8.43																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
238.99	15568.8	15.45																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
246.86	24206.7	24.02																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
249.00	15940.5	15.82																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.97	46645.3	46.29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
253.03	11671.0	11.58																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
255.01	13473.1	13.37																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
257.07	15313.0	15.20																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
263.04	12155.9	12.06																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
274.27	10444.5	10.37																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
275.08	15210.2	15.10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
279.05	55554.0	55.13																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
280.10	9791.0	9.72																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
282.97	21107.3	20.95																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
296.15	9742.0	9.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
301.10	10166.2	10.09																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
306.06	35422.7	35.16																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
307.10	11463.0	11.38																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
310.94	10300.5	10.30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
330.11	8996.0	8.93																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
332.07	100760.5	100.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
333.13	22682.0	22.51																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
334.10	36341.9	35.97																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
335.10	8359.4	8.30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
348.09	17532.1	17.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
362.09	12533.2	12.44																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
m/z	Intensity	Relative																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
206.90	13231.7	16.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
214.93	15692.5	19.07																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
216.93	10304.1	12.52																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.91	27763.0	33.73																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
220.95	12406.5	15.07																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
222.97	25689.6	31.23																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
235.04	9321.0	11.33																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
238.98	11970.5	14.54																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
246.90	56717.4	68.92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
248.93	33254.6	40.41																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.07	9463.3	11.50																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.94	82300.0	100.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.01	8609.7	10.46																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.97	7105.3	8.63																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
254.80	21972.0	26.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
263.02	22158.2	26.92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
266.97	7492.6	9.10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
274.02	10557.7	12.55																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
276.90	10519.0	12.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
278.99	49033.3	59.58																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
280.08	7870.8	9.56																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
282.85	48965.3	60.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
291.06	7800.5	9.60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
306.10	27012.4	32.02																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
307.09	7128.0	8.66																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
310.85	26420.6	32.10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
330.13	7315.3	8.89																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
332.11	34409.4	41.81																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
333.21	9469.0	11.51																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
334.09	67798.4	82.30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
335.10	13618.3	16.55																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
346.13	10699.1	13.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
348.07	20036.1	24.35																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
362.10	24302.3	29.53																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
366.15	8011.4	9.73																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
t=0 min	t=30 min	t=60 min																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
C:\Xcalibur\LCPI_uz_120min_u_MF_50B1C protok 15 u/min CPI_uz_120min_u_MF_50B1C#6-25 F: ITMS + c ESI Full ms [90.0 m/z= 200.00-500.00 <table> <tr> <th>m/z</th><th>Intensity</th><th>Relative</th></tr> <tr><td>206.98</td><td>26897.2</td><td>28.05</td></tr> <tr><td>214.91</td><td>13466.4</td><td>14.04</td></tr> <tr><td>217.00</td><td>11747.0</td><td>12.25</td></tr> <tr><td>218.94</td><td>21929.4</td><td>22.87</td></tr> <tr><td>220.96</td><td>13669.0</td><td>14.26</td></tr> <tr><td>222.96</td><td>35306.8</td><td>36.82</td></tr> <tr><td>235.00</td><td>17430.4</td><td>18.18</td></tr> <tr><td>238.97</td><td>18730.3</td><td>19.53</td></tr> <tr><td>246.92</td><td>44721.2</td><td>46.64</td></tr> <tr><td>240.94</td><td>20253.0</td><td>28.57</td></tr> <tr><td>250.09</td><td>8731.6</td><td>9.11</td></tr> <tr><td>250.94</td><td>95889.2</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>252.03</td><td>10849.6</td><td>11.31</td></tr> <tr><td>252.99</td><td>9414.4</td><td>9.82</td></tr> <tr><td>254.93</td><td>28989.2</td><td>30.24</td></tr> <tr><td>263.04</td><td>32574.0</td><td>33.97</td></tr> <tr><td>267.00</td><td>10339.3</td><td>10.78</td></tr> <tr><td>275.00</td><td>9069.7</td><td>9.46</td></tr> <tr><td>277.01</td><td>9130.1</td><td>9.52</td></tr> <tr><td>279.03</td><td>81449.0</td><td>84.94</td></tr> <tr><td>280.10</td><td>14306.7</td><td>14.92</td></tr> <tr><td>281.02</td><td>8312.0</td><td>8.67</td></tr> <tr><td>282.87</td><td>73506.8</td><td>76.66</td></tr> <tr><td>283.99</td><td>8739.0</td><td>9.11</td></tr> <tr><td>285.01</td><td>7888.5</td><td>8.23</td></tr> <tr><td>287.00</td><td>11093.9</td><td>11.57</td></tr> <tr><td>291.03</td><td>10220.7</td><td>10.66</td></tr> <tr><td>296.13</td><td>18297.1</td><td>19.08</td></tr> <tr><td>301.09</td><td>11383.5</td><td>11.87</td></tr> <tr><td>306.11</td><td>8868.4</td><td>9.25</td></tr> <tr><td>310.84</td><td>38008.5</td><td>39.64</td></tr> <tr><td>314.40</td><td>8524.0</td><td>8.93</td></tr> <tr><td>315.00</td><td>13366.8</td><td>13.94</td></tr> <tr><td>324.19</td><td>10224.4</td><td>10.66</td></tr> <tr><td>332.15</td><td>8135.2</td><td>8.48</td></tr> <tr><td>334.09</td><td>55198.2</td><td>57.56</td></tr> <tr><td>335.13</td><td>11000.0</td><td>12.71</td></tr> <tr><td>339.05</td><td>8145.2</td><td>8.49</td></tr> <tr><td>348.16</td><td>11523.8</td><td>12.02</td></tr> <tr><td>362.12</td><td>18689.3</td><td>19.49</td></tr> </table>	m/z	Intensity	Relative	206.98	26897.2	28.05	214.91	13466.4	14.04	217.00	11747.0	12.25	218.94	21929.4	22.87	220.96	13669.0	14.26	222.96	35306.8	36.82	235.00	17430.4	18.18	238.97	18730.3	19.53	246.92	44721.2	46.64	240.94	20253.0	28.57	250.09	8731.6	9.11	250.94	95889.2	100.00	252.03	10849.6	11.31	252.99	9414.4	9.82	254.93	28989.2	30.24	263.04	32574.0	33.97	267.00	10339.3	10.78	275.00	9069.7	9.46	277.01	9130.1	9.52	279.03	81449.0	84.94	280.10	14306.7	14.92	281.02	8312.0	8.67	282.87	73506.8	76.66	283.99	8739.0	9.11	285.01	7888.5	8.23	287.00	11093.9	11.57	291.03	10220.7	10.66	296.13	18297.1	19.08	301.09	11383.5	11.87	306.11	8868.4	9.25	310.84	38008.5	39.64	314.40	8524.0	8.93	315.00	13366.8	13.94	324.19	10224.4	10.66	332.15	8135.2	8.48	334.09	55198.2	57.56	335.13	11000.0	12.71	339.05	8145.2	8.49	348.16	11523.8	12.02	362.12	18689.3	19.49	C:\Xcalibur\LCPI_uz_180min_u_MF_50B1C protok 15 u/min CPI_uz_180min_u_MF_50B1C#6-4 F: ITMS + c ESI Full ms [100.0 m/z= 200.00-500.00 <table> <tr> <th>m/z</th><th>Intensity</th><th>Relative</th></tr> <tr><td>206.97</td><td>15272.0</td><td>18.92</td></tr> <tr><td>210.97</td><td>8530.1</td><td>10.57</td></tr> <tr><td>214.93</td><td>13503.6</td><td>16.73</td></tr> <tr><td>216.99</td><td>11697.4</td><td>14.49</td></tr> <tr><td>218.38</td><td>9200.8</td><td>11.40</td></tr> <tr><td>218.95</td><td>21743.1</td><td>26.93</td></tr> <tr><td>220.95</td><td>16601.9</td><td>20.57</td></tr> <tr><td>222.95</td><td>30474.9</td><td>37.75</td></tr> <tr><td>224.99</td><td>8187.3</td><td>10.14</td></tr> <tr><td>235.04</td><td>9284.0</td><td>11.50</td></tr> <tr><td>238.99</td><td>15658.7</td><td>19.40</td></tr> <tr><td>246.91</td><td>42466.8</td><td>52.61</td></tr> <tr><td>248.96</td><td>27043.7</td><td>33.50</td></tr> <tr><td>250.07</td><td>9067.2</td><td>11.23</td></tr> <tr><td>250.94</td><td>75767.9</td><td>93.86</td></tr> <tr><td>252.03</td><td>9942.3</td><td>12.32</td></tr> <tr><td>252.97</td><td>9944.2</td><td>12.32</td></tr> <tr><td>254.39</td><td>10724.3</td><td>13.29</td></tr> <tr><td>254.98</td><td>21149.5</td><td>26.20</td></tr> <tr><td>263.03</td><td>31764.1</td><td>39.35</td></tr> <tr><td>274.83</td><td>13888.1</td><td>17.20</td></tr> <tr><td>277.01</td><td>8432.4</td><td>10.45</td></tr> <tr><td>279.04</td><td>80724.5</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>280.10</td><td>15275.8</td><td>18.92</td></tr> <tr><td>281.03</td><td>8490.3</td><td>10.52</td></tr> <tr><td>282.84</td><td>55533.2</td><td>68.79</td></tr> <tr><td>286.99</td><td>11622.4</td><td>14.40</td></tr> <tr><td>291.06</td><td>10130.9</td><td>12.55</td></tr> <tr><td>296.12</td><td>23534.7</td><td>29.15</td></tr> <tr><td>301.09</td><td>12021.4</td><td>15.00</td></tr> <tr><td>310.80</td><td>26180.4</td><td>32.43</td></tr> <tr><td>314.99</td><td>11190.8</td><td>13.86</td></tr> <tr><td>324.21</td><td>12030.5</td><td>15.09</td></tr> <tr><td>334.12</td><td>33082.6</td><td>40.98</td></tr> <tr><td>362.11</td><td>13877.6</td><td>17.19</td></tr> </table>	m/z	Intensity	Relative	206.97	15272.0	18.92	210.97	8530.1	10.57	214.93	13503.6	16.73	216.99	11697.4	14.49	218.38	9200.8	11.40	218.95	21743.1	26.93	220.95	16601.9	20.57	222.95	30474.9	37.75	224.99	8187.3	10.14	235.04	9284.0	11.50	238.99	15658.7	19.40	246.91	42466.8	52.61	248.96	27043.7	33.50	250.07	9067.2	11.23	250.94	75767.9	93.86	252.03	9942.3	12.32	252.97	9944.2	12.32	254.39	10724.3	13.29	254.98	21149.5	26.20	263.03	31764.1	39.35	274.83	13888.1	17.20	277.01	8432.4	10.45	279.04	80724.5	100.00	280.10	15275.8	18.92	281.03	8490.3	10.52	282.84	55533.2	68.79	286.99	11622.4	14.40	291.06	10130.9	12.55	296.12	23534.7	29.15	301.09	12021.4	15.00	310.80	26180.4	32.43	314.99	11190.8	13.86	324.21	12030.5	15.09	334.12	33082.6	40.98	362.11	13877.6	17.19	C:\Xcalibur\LCPI_uz_240min_u_struji_MF_50B1C protok 15 u/min CPI_uz_240min_u_struji_MF_50B1C#3- F: ITMS + c ESI Full ms [200.0 m/z= 200.00-500.00 <table> <tr> <th>m/z</th><th>Intensity</th><th>Relative</th></tr> <tr><td>202.94</td><td>271.4</td><td>3.90</td></tr> <tr><td>207.03</td><td>769.0</td><td>11.04</td></tr> <tr><td>209.04</td><td>306.6</td><td>4.40</td></tr> <tr><td>210.00</td><td>384.1</td><td>5.52</td></tr> <tr><td>211.00</td><td>499.4</td><td>7.17</td></tr> <tr><td>212.95</td><td>1395.4</td><td>20.04</td></tr> <tr><td>218.95</td><td>849.8</td><td>12.20</td></tr> <tr><td>220.97</td><td>501.5</td><td>7.20</td></tr> <tr><td>222.98</td><td>6695.1</td><td>96.16</td></tr> <tr><td>224.01</td><td>507.8</td><td>7.29</td></tr> <tr><td>225.02</td><td>606.8</td><td>8.72</td></tr> <tr><td>226.99</td><td>6962.4</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>228.04</td><td>599.6</td><td>8.61</td></tr> <tr><td>229.03</td><td>989.5</td><td>14.21</td></tr> <tr><td>230.15</td><td>305.1</td><td>4.38</td></tr> <tr><td>231.04</td><td>327.3</td><td>4.70</td></tr> <tr><td>239.08</td><td>354.7</td><td>5.10</td></tr> <tr><td>244.97</td><td>1655.6</td><td>23.78</td></tr> <tr><td>249.06</td><td>242.6</td><td>3.48</td></tr> <tr><td>251.04</td><td>351.7</td><td>5.05</td></tr> <tr><td>255.00</td><td>1088.7</td><td>15.64</td></tr> <tr><td>262.96</td><td>641.6</td><td>9.22</td></tr> <tr><td>269.00</td><td>325.3</td><td>4.67</td></tr> <tr><td>279.10</td><td>1243.8</td><td>17.86</td></tr> <tr><td>294.99</td><td>686.2</td><td>9.86</td></tr> <tr><td>301.11</td><td>996.9</td><td>14.32</td></tr> <tr><td>305.08</td><td>327.9</td><td>4.71</td></tr> <tr><td>321.01</td><td>892.7</td><td>12.82</td></tr> <tr><td>344.99</td><td>836.7</td><td>12.02</td></tr> <tr><td>353.07</td><td>315.7</td><td>4.53</td></tr> <tr><td>370.99</td><td>751.1</td><td>10.79</td></tr> <tr><td>409.16</td><td>279.5</td><td>4.01</td></tr> <tr><td>413.21</td><td>341.1</td><td>4.90</td></tr> <tr><td>420.97</td><td>534.0</td><td>7.67</td></tr> <tr><td>427.02</td><td>432.6</td><td>6.21</td></tr> </table>	m/z	Intensity	Relative	202.94	271.4	3.90	207.03	769.0	11.04	209.04	306.6	4.40	210.00	384.1	5.52	211.00	499.4	7.17	212.95	1395.4	20.04	218.95	849.8	12.20	220.97	501.5	7.20	222.98	6695.1	96.16	224.01	507.8	7.29	225.02	606.8	8.72	226.99	6962.4	100.00	228.04	599.6	8.61	229.03	989.5	14.21	230.15	305.1	4.38	231.04	327.3	4.70	239.08	354.7	5.10	244.97	1655.6	23.78	249.06	242.6	3.48	251.04	351.7	5.05	255.00	1088.7	15.64	262.96	641.6	9.22	269.00	325.3	4.67	279.10	1243.8	17.86	294.99	686.2	9.86	301.11	996.9	14.32	305.08	327.9	4.71	321.01	892.7	12.82	344.99	836.7	12.02	353.07	315.7	4.53	370.99	751.1	10.79	409.16	279.5	4.01	413.21	341.1	4.90	420.97	534.0	7.67	427.02	432.6	6.21
m/z	Intensity	Relative																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
206.98	26897.2	28.05																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
214.91	13466.4	14.04																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
217.00	11747.0	12.25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.94	21929.4	22.87																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
220.96	13669.0	14.26																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
222.96	35306.8	36.82																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
235.00	17430.4	18.18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
238.97	18730.3	19.53																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
246.92	44721.2	46.64																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
240.94	20253.0	28.57																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.09	8731.6	9.11																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.94	95889.2	100.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.03	10849.6	11.31																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.99	9414.4	9.82																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
254.93	28989.2	30.24																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
263.04	32574.0	33.97																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
267.00	10339.3	10.78																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
275.00	9069.7	9.46																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
277.01	9130.1	9.52																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
279.03	81449.0	84.94																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
280.10	14306.7	14.92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
281.02	8312.0	8.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
282.87	73506.8	76.66																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
283.99	8739.0	9.11																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
285.01	7888.5	8.23																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
287.00	11093.9	11.57																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
291.03	10220.7	10.66																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
296.13	18297.1	19.08																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
301.09	11383.5	11.87																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
306.11	8868.4	9.25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
310.84	38008.5	39.64																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
314.40	8524.0	8.93																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
315.00	13366.8	13.94																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
324.19	10224.4	10.66																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
332.15	8135.2	8.48																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
334.09	55198.2	57.56																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
335.13	11000.0	12.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
339.05	8145.2	8.49																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
348.16	11523.8	12.02																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
362.12	18689.3	19.49																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
m/z	Intensity	Relative																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
206.97	15272.0	18.92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
210.97	8530.1	10.57																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
214.93	13503.6	16.73																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
216.99	11697.4	14.49																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.38	9200.8	11.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.95	21743.1	26.93																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
220.95	16601.9	20.57																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
222.95	30474.9	37.75																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
224.99	8187.3	10.14																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
235.04	9284.0	11.50																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
238.99	15658.7	19.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
246.91	42466.8	52.61																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
248.96	27043.7	33.50																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.07	9067.2	11.23																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
250.94	75767.9	93.86																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.03	9942.3	12.32																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
252.97	9944.2	12.32																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
254.39	10724.3	13.29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
254.98	21149.5	26.20																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
263.03	31764.1	39.35																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
274.83	13888.1	17.20																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
277.01	8432.4	10.45																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
279.04	80724.5	100.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
280.10	15275.8	18.92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
281.03	8490.3	10.52																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
282.84	55533.2	68.79																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
286.99	11622.4	14.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
291.06	10130.9	12.55																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
296.12	23534.7	29.15																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
301.09	12021.4	15.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
310.80	26180.4	32.43																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
314.99	11190.8	13.86																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
324.21	12030.5	15.09																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
334.12	33082.6	40.98																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
362.11	13877.6	17.19																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
m/z	Intensity	Relative																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
202.94	271.4	3.90																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
207.03	769.0	11.04																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
209.04	306.6	4.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
210.00	384.1	5.52																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
211.00	499.4	7.17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
212.95	1395.4	20.04																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
218.95	849.8	12.20																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
220.97	501.5	7.20																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
222.98	6695.1	96.16																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
224.01	507.8	7.29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
225.02	606.8	8.72																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
226.99	6962.4	100.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
228.04	599.6	8.61																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
229.03	989.5	14.21																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
230.15	305.1	4.38																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
231.04	327.3	4.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
239.08	354.7	5.10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
244.97	1655.6	23.78																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
249.06	242.6	3.48																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
251.04	351.7	5.05																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
255.00	1088.7	15.64																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
262.96	641.6	9.22																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
269.00	325.3	4.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
279.10	1243.8	17.86																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
294.99	686.2	9.86																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
301.11	996.9	14.32																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
305.08	327.9	4.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
321.01	892.7	12.82																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
344.99	836.7	12.02																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
353.07	315.7	4.53																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
370.99	751.1	10.79																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
409.16	279.5	4.01																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
413.21	341.1	4.90																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
420.97	534.0	7.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
427.02	432.6	6.21																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
t=120 min	t=180 min	t=240 min																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			

Биографски подаци кандидата

Марија (Данијела) Ковачевић рођена је 17.11.1994. године у Београду. Основну школу „Живомир Савковић“ у Ковачевцу, завршила је 2009. године, а природно-математички смер у Гимназији у Младеновцу 2013. године. Исте године уписује интегрисане студије на студијском програму Настава хемије на Хемијском факултету Универзитета у Београду. Завршни рад под називом „Циклизације незасићених α -јодокетона солима сребра“ одбранила је 2018. године, на Катедри за органску хемију. Интегрисане академске студије Универзитета у Београду - Хемијског факултета завршила је са просечном оценом 8,75 (осам и 75/100) и оценом 10 на завршном раду. Докторске академске студије Универзитета у Београду – Хемијског факултета, (студијски програм Хемија), уписала је 2019. године.

У периоду од 2018. до 2022. године је радила, прво у основној школи „Живомир Савковић“, а потом у Гимназији у Младеновцу, као наставник хемије и одељењски старешина. Радила је на програмима стручног усавршавања наставника, као и на повећању заинтересованости младих за науку, кроз осмишљавање, припрему и реализацију додатне наставе, такмичења и пријемних испита. У периоду пандемије корона вируса од 2019. до 2021. године, учествовала је у снимању видео часова хемије за ученике средњих школа на „РТС Планети“. Освојила је треће место на такмичењу за „Најбољу технолошку иновацију“ са идејом „ХемикоАпп“ и истоименом апликацијом за учење хемије 2021. године. За постигнуте резултате на такмичењима из хемије, у стручном и педагошком раду на промоцији природних наука, бива награђена 2022. године јавним признањем – Повелоњом, градске општине Младеновац.

Од октобра 2022. године је запослена у Институту за нуклеарне науке „Винча“ - Институту од националног значаја за Републику Србију, где и данас ради у Лабораторији за физичку хемију као истраживач сарадник. Главни фокус научно-истраживачког рада је у области хемије животне средине. Бави се истраживањима везаним за дизајн фотокаталитичких материјала са потенцијалном применом у деградацији органских загађујућих супстанци у воденим срединама. Прикључена је на две истраживачке теме „Комбиновани експериментални и теоријски приступ дизајну наноматеријала за примену у заштити животне средине“ (тема број 0502515) и „Интеракција ласерског зрачења са материјалима: основна истраживања и примена у нанотехнологијама“ (тема број 0502502).

Члан је Српског хемијског друштва од 2019. године. Марија Ковачевић је коаутор 2 научна рада који су публиковани у врхунским међународним часописима, као и 12 саопштења на скуповима од међународног и националног значаја.

Листа радова

Као резултат ове дисертације проистекла су два рада у врхунским међународним часописима, два саопштења на међународним скуповима штампани у целини, два саопштења на међународним скуповима штампани у изводу и три саопштења на скуповима националног значаја штампани у изводу:

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. **Kovačević, M., Živković, S., Ognjanović, M., Momčilović, M., Relić, D., Vasić Anićijević, D.:** In Silico Guided Design of Metal/Semiconductor Photocatalysts: A Case of Cu-Modified TiO₂ for Ciprofloxacin Degradation. *Materials*. 16, (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16165708>
2. **Kovačević, M., Simić, M., Živković, S., Milović, M., Tolić Stojadinović, L., Relić, D., Vasić Anićijević, D.:** Uncovering Metal-Decorated TiO₂ Photocatalysts for Ciprofloxacin Degradation—A Combined Experimental and DFT Study. *Int J Mol Sci*. 25, 11844 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms252111844>

Саопштења на међународним скуповима штампани у целини (M33):

1. **Kovačević M., Živković S., Milović M., Vasić Anićijević D.,** Cu -decorated TiO₂ nanoparticles as the photocatalytic material for ciprofloxacin degradation, 11th International Scientific Conference on Defensive Technologies - OTEX 2024 - zbornik radova p. 553–556, Tara, Serbia, October 9-11, 2024, <http://dx.doi.org/10.5937/oteh24100k>
2. **Kovačević M., Simić M., Stojanović K., Aćimović D., Živković S., Brdarić T., Vasić Anićijević D.,** Photocatalytic degradation of ciprofloxacin with iron-modified titan(IV) oxide, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 23-27, 2024, Book of Abstracts and proceedings p.73-76, ISBN-978-86-82475-45-3

Саопштења на међународним скуповима штампани у изводу (M34):

1. **Kovačević M., Simić M., Ječmenica Dučić M., Aćimović D., Savić B., Brdarić T, Vasić Anićijević D.,** A DFT study of adsorption of OER intermediates on rutile TiO₂ (100) surface, DISC2022 – 2nd DIFENEW International Student Conference, Novi Sad, Serbia, December 6, 2022, Book of Abstracts and proceedings p. 46, ISBN 978-86-6022-543-8
2. **Kovačević M., Vasić Anićijević D.,** A DFT model predicts reactivity of metal decorated TiO₂ for photodegradation of organic pollutants, DISC2024 – 4th International Student Conference, Novi Sad, December 5-6, 2024, Book of Abstracts and proceedings p.56, ISBN 978-86-6022-715-9

Саопштења на скуповима националног значаја штампани у изводу (M64):

1. **Kovačević M., Jovanović D., Živković S., Vasić Anićijević D.,** DFT screening of the adhesion affinity of transition metals on TiO₂ (001) surface, 9th Conference of Young Chemists of Serbia, Novi Sad, Serbia, November 4, 2023, Book of Abstracts and proceedings p.99, ISBN 978-86-7132-084-9
2. **Kovačević M., Živković S., Vasić Anićijević D.,** Photodegradation of ciprofloxacin with Fe-modified TiO₂, 60th Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, June 8-9, 2024, Book of Abstracts and proceedings p.74, ISBN 978-86-7132-086-3
3. **Kovačević M., Radenković M., Lazić A., Živković S., Vasić Anićijević D.,** Photodegradation of ciprofloxacin with zirconium-modified titan(IV)-oxide, 10th Conference of Young Chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, October 26, 2024, Book of Abstracts and proceedings p.102 ISBN 978-86-7132-087-0

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Марија Д. Ковачевић

Број индекса: ДХ23/2019

Изјављујем

да је докторска дисертација по насловом

Теоријско моделовање и припрема катализатора титан(IV)–оксида модификованих депозицијом *d*-метала за примену у фотодеградацији ципрофлоксацина

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целости ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа ;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица

У Београду,

Потпис аутора

Изјава о истоветности штампане и електронеске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марија Д. Ковачевић

Број индекса: ДХ23/2019

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Теоријско моделовање и припрема катализатора титан(IV)–оксида модификованих депозицијом *d*-метала за примену у фотодеградацији ципрофлоксацина

Ментори: др Драгана Васић Анићијевић, др Дубравка Релић

Изјављуем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

У Београду,

Потпис аутора

Изјава о коришћењу

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

Теоријско моделовање и припрема катализатора титан(IV)–оксида модификованих депозицијом *d*-метала за примену у фотодеградацији ципрофлоксацина

која је моје ауторско дело.

Дисертација са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

У Београду,

Потпис аутора

1. **Ауторство.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.