

**UTICAJ NEORGANSKIH ANJONA NA FOTOKATALITIČKI TRETMAN
FARMACEUTIKA****INFLUENCE OF INORGANIC ANIONS ON THE PHOTOCATALYTIC TREATMENT
OF PHARMACEUTICALS**

Tamara Aleksandrovski, Ivana Mihajlović, Mladenka Novaković,
Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

**Oblast – INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE
SREDINE**

Kratak sadržaj – U okviru rada proučavan je uticaj neorganskih anjona na proces fotokatalitičke degradacije farmaceutika u vodama. Detaljno je obrađena tema prisustva neorganskih anjona u vodenoj sredini i njihovih uticaja na procese razgradnje, a zatim i mogući postupci uklanjanja farmaceutika iz vode, uz akcenat na unapređene procese oksidacije i fotokatalitički tretman. Ispitan je uticaj nitratnih, fosfatnih, sulfatnih i hloridnih jona na fotokatalitičku degradaciju naproksena, ibuprofena, ketoprofena i diklofenaka u vodi.

Ključne reči: Farmaceutici, Fotokatalitička degradacija, Neorganski anjoni

Abstract – This paper includes the study of photocatalytic degradation of pharmaceuticals in the presence of inorganic anions. Presence of inorganic anions and their influence on degradation processes is thoroughly elucidated, following with possible removal processes of pharmaceuticals from water, where advanced oxidation processes and photocatalysis are emphasized. Influence of nitrate, phosphate, sulfate and chloride ions on photocatalytic degradation of naproxen, ibuprofen, ketoprofen and diclofenac in water is experimentally examined.

Keywords: Pharmaceuticals, Photocatalytic degradation, Inorganic anions

1. UVOD

Farmaceutici pripadaju grupi emergentnih supstanci, a karakteriše ih prisustvo u niskim koncentracijama ($\mu\text{g l}^{-1}$, ng l^{-1}), pseudoperzistentnost, i konstantna opasnost od bioakumulacije i biomagnifikacije.

Da bi se predvideo uticaj prisutnosti farmaceutika u životnoj sredini na živa bića, potrebno je detaljno proučiti njihova fizičko-hemijska svojstva, ali i poznavati karakteristike medijuma i prirodnih procesa koji mogu dovesti do daljeg prenošenja ovih supstanci kroz medijume životne sredine. Farmaceutске komponente se u prirodi mogu mineralizovati do ugljen-dioksida i vode, zadržavati u mulju zbog svoje lipofilnosti, ili se transformisati do hidrofilnijih formi.

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Ivana Mihajlović, vanr. prof.

Budući da konvencionalni postupci prerade voda nisu predviđeni za uklanjanje ove vrste zagađujućih supstanci, farmaceutici najčešće ne podležu tretmanu i na taj način se uspostavlja njihovo konstantno kruženje u životnoj sredini. Prirodni procesi koji mogu pomoći razgradnju farmaceutika su sorpcija, biodegradacija i fotodegradacija, ali njihovo dokazano prisustvo u vodama ukazuje na to da prirodni procesi nisu dovoljni.

Nesteroidni anti-inflamatorni lekovi, NSAID (eng. *Nonsteroidal anti-inflammatory drug*) služe za modifikaciju inflamatorne reakcije, odnosno koriste se u svrhu ublažavanja bolova i snižavanja povišene telesne temperature. Diklofenak, naproksen, ibuprofen i ketoprofen predstavljaju jedne od najčešće prepisivanih NSAID širom sveta. Brojne studije ukazuju na uspešnost primene fotokatalitičkog tretmana u uklanjanju navedenih farmaceutika, ali radi optimizacije procesa, potrebno je dodatno proučiti uticaj pojedinačnih parametara na postupak. Jedan od parametara je prisustvo neorganskih jona, a u okviru ovog rada analiziran je uticaj sulfatnih, hloridnih, fosfatnih i nitratnih jona na fotokatalitičku degradaciju 4 odabrana NSAID.

Za potrebe eksperimenta korišćena je nanostrukturalna mešavina ZnO i SnO_2 u svojstvu fotokatalizatora, a kao izvor UV zračenja korišćena je živina lampa. Eksperimenti su izvođeni šaržno, a analiza dobijenog materijala je vršena pomoću uređaja za tečnu hromatografiju visokih performansi.

2. FARMACEUTICI U ŽIVOTNOJ SREDINI

Farmaceutici predstavljaju bilo koju sintetizovanu hemijsku komponentu predviđenu za tretman, izlečenje, prevenciju ili dijagnozu bolesti kod ljudi i životinja [1]. Farmaceutici u akvatičnu sredinu mogu da dospeju tokom čitavog životnog ciklusa – kroz proizvodnju, aplikaciju i odlaganje [2]. Površinske vode, podzemne vode i delimično tretirane vode sadrže tragove farmaceutika u koncentracijama $> 100 \text{ ng l}^{-1}$, dok prečišćene vode obično sadrže manje od 50 ng l^{-1} [3]. Farmaceutici se sa ekotoksikološkog stanovišta mogu okarakterisati pomoću perzistentnosti, lipofilnosti i toksičnosti. Emergentni polutanti su poznati kao pseudoperzistentni, zbog kontinualnog unosa kontaminanata u životnu sredinu usled ispuštanja od strane postrojenja za preradu otpadnih voda [4]. Sa stanovišta tretmana voda, farmaceutici nisu neuobičajene zagađujuće supstance, i procenat uklanjanja se može u dovoljnoj meri predvideti, na osnovu fizičkih i

hemijskih svojstava komponenata. Konvencionalni procesi poput koagulacije, filtracije i hlorinacije mogu ukloniti oko 50% ovih komponenata, dok napredni procesi, kao što su ozonizacija, unapređena oksidacija, adsorpcija aktivnim ugljem i membranski procesi (npr. reverzna osmoza, nanofiltracija) mogu postići veću efikasnost uklanjanja. Na primer, reverzna osmoza može ukloniti više od 99% velikih farmaceutskih molekula [5].

3. NEORGANSKI ANJONI U AKVATIČNOM MEDIJUMU

Rastvoreni polutanti u vodi mogu biti u vidu organskih i neorganskih jedinjenja, koji mogu, ali ne moraju biti biorazgradivi. Supstance koje se disosuju do anjona i katjona se kategoriju kao rastvoreni polutanti [6]. Osim što anjoni mogu biti zagađujuće supstance, one su veoma važne za pravilno funkcionisanje ekosistema i hemijskih procesa. Hloridi obično nisu štetni po ljudsko zdravlje, a izvori hlorida u vodi mogu biti stene koje ih sadrže, spiranje sa poljoprivrednih površina, otpadne vode iz industrije, izvori nafte i efluenti otpadne vode iz postrojenja za tretman voda. Dok je sumpor četrnaesti po redu najzastupljeniji element na planeti Zemlji, sulfatni jon je drugi najzastupljeniji jon nakon hlorida u morima i okeanima, i karbonata u slatkim vodama [7]. Okean predstavlja veliki rezervoar sumpora, u obliku rastvorenog sulfata i sedimentnih minerala, poput gipsa i pirit, pri čemu su sulfati najstabilnija forma sumpora [8]. U većini slučajeva, nitrati se u vodnim telima generišu oksidacijom amonijaka od strane aerobnih mikroorganizama i nalaze se uglavnom u višim slojevima vodene mase, zajedno sa visokom koncentracijom kiseonika [9]. Nitratni joni u vodna tela dospevaju iz hemijske industrije, proizvodnje đubriva, životinjskih ekskremenata, biljaka koje trule i efluenta koji potiču iz domaćinstava i industrije [6]. Fosfati su dominantna forma neorganskog fosfora u prirodnim vodama, ali koncentracije su često blizu ili ispod detekcije pri bazičnom kvalitetu vode (između 1 i 10 $\mu\text{g l}^{-1}$) [10]. U vodene sisteme dospevaju putem ljudskog i animalnog otpada, proizvoda za pranje i čišćenje, industrijskih efluenta, stena bogatih fosforom i oticanjem sa poljoprivrednih površina.

4. MATERIJALI I METODE

Za potrebe rada izveden je eksperiment fotokatalitičke razgradnje farmaceutika primenom nanostrukturne mešavine ZnO/SnO₂. Hemikalije koje su korišćene kao standardi analiziranih farmaceutskih jedinjenja, proizvođača *Sigma Aldrich* su diklofenak ($\geq 98.5\%$ čistoće), naproksen ($\geq 99.9\%$ čistoće), ibuprofen ($\geq 99.3\%$ čistoće) i ketoprofen ($\geq 98.0\%$ čistoće). Početni prekursori su ZnO i SnO₂, čistoće 99,9% i veličine čestica $\leq 1 \mu\text{m}$, proizvođača *Sigma Aldrich*. Prilikom pripreme uzorka i standardnih rastvora korišćeni su metanol i acetonitril (*Sigma Aldrich*). Standardni rastvori korišćeni za analizu uticaja neorganskih konstituenata, proizvođača HACH Lange, su sledeći: hloridi (1000 mg l^{-1}), nitrati (100 mg l^{-1}), fosfati (50 mg l^{-1}), sulfati (100 mg l^{-1}).

Za postupak fotokatalitičke razgradnje sintetisana je i korišćena nanostrukturna smeša cink oksida i kalaj oksida. Novi nanostrukturni materijal je sintetisan

jednostavnom mehanohemijom metodom koja se sastojala od tri koraka: početni prekursori (ZnO i SnO₂, čistoće 99,9%) su mleveni u avanu 10 minuta u molarnom odnosu 2:1; zagrevani u peći tokom 2h na 700 °C; ponovo mleveni 10 minuta.

Eksperimenti su izvođeni šaržno, u uslovima sobne temperature (25 °C). Rastvori su pripremani tako što je na analitičkoj vagi prvo odmereno 20 mg nanomaterijala (ZnO/SnO₂) u erlenmajer od 100 ml. Koncentracija farmaceutika iznosila je 5 mg l^{-1} - od standardnog rastvora koncentracije 200 mg l^{-1} , rastvor je formiran dodatkom 20 mg u 100 ml acetonitrila ili metanola.

Ispitivane koncentracije jona su sledeće: nitrati - 5 do 20 mg l^{-1} ; hloridi - 20 do 100 mg l^{-1} ; sulfati - 20 do 60 mg l^{-1} , i fosfati - 5 do 20 mg l^{-1} .

Trajanje svakog eksperimenta je iznosilo sat vremena. Pripremljeni standardni rastvori individualnih farmaceutika i jona su postavljeni na magnetnu mešalicu i tretirani UV zracima.

Uzorci tretiranih rastvora su u određenim vremenskim intervalima (5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minuta) uzimani i filtrirani kroz kvantitativni filter papir dimenzija 0,45 μm (MN 640 w, proizvođač *Macherey-Nagel*) i 1 ml uzorka je prenešeno u vijale za HPLC.

Kao izvor zračenja je korišćena živina lampa visokog pritiska snage od 125 W, (proizvođač *Philips*, HPL-N).

Analiza uzoraka posle fotokatalize je sprovedena na uređaju za tečnu hromatografiju visokih performansi sa DAD detektorom (*Agilent Technologies*). Formirane su kalibracione krive farmaceutika u opsegu od 1-10 mg l^{-1} .

Parametri metode su sledeći:

1. Mobilne faze: odnos 50:50 (acetonitril; 50 mM kalijum dihidrogen fosfat);
2. Protok mobilnih faza; 1 ml min^{-1} ;
3. Zapremina injektovanog uzorka; 20 μl ;
4. Temperatura kolone: 25 °C (tip kolone Zorbax Extend C18 (dužina 150 mm; unutrašnji prečnik 4,6 mm; veličina čestica 5 μm);
5. Maksimalne talasne dužine: diklofenak, ibuprofen, naproksen i ketoprofen na talasnim dužinama 276 nm, 220 nm, 230 nm i 258 nm;
6. Vreme trajanja analize je 10 minuta.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Uticaj nitratnih jona

Na osnovu izračunatih degradacionih konstanti, pri koncentracijama od 5 mg l^{-1} , 10 mg l^{-1} i 20 mg l^{-1} nitrata, kao i u rastvoru bez nitratnih jona, uočava se izražena inhibicija razgradnje ketoprofena budući da je konstanta razgradnje ovog farmaceutika umanjena za 78,89% pri maksimalno ispitivanoj koncentraciji nitrata, u odnosu na rastvor bez dodatnih jona. Najveći pad brzine razgradnje se ispoljio kod ibuprofena, pri čemu je konstanta degradacije umanjena za 85% pri koncentraciji nitrata od 20 mg l^{-1} , a već nakon dodatka manje količine nitrata u koncentraciji od 5 mg l^{-1} , konstanta degradacije je opala sa 0,04 min^{-1} na 0,013 min^{-1} , što iznosi 67,5% njene vrednosti u odsustvu nitratnih jona. Pri niskim koncentracijama, nitrati mogu ubrzati razgradnju određenih farmaceutskih

komponentata, pa je tako konstanta degradacije pri koncentraciji nitrata od 5 mg l⁻¹ uvećana za 37,61% i 15,79% za diklofenak i naproksen respektivno, u odnosu na vrednost konstante pri koncentraciji nitrata od 0 mg l⁻¹. Uprkos početnom povećanju degradacione konstante, njena vrednost pri 20 mg l⁻¹ takođe ukazuje na inhibiciju razgradnje ova dva farmaceutika, pa je tako umanjena za 29,91% za diklofenak, i 22,81% za naproksen u odnosu na početnu vrednost.

Inhibicija razgradnje farmaceutika, može se objasniti kompeticijom nitratnih jona za adsorpciju na fotokatalizatoru, a isto se može pretpostaviti i za druge anjone [11, 12].

5.2 Uticaj sulfatnih jona

Pri dodatku nižih koncentracija sulfata (20 mg l⁻¹) uočava se nagli skok degradacione konstante diklofenaka u odnosu na rastvor bez sulfata, sa 0,117 min⁻¹ na 0,271 min⁻¹, što iznosi povećanje od 131,62%. Kasnijim povećavanjem koncentracije sulfata, degradaciona konstanta i dalje ima višu vrednost u odnosu na onu u rastvoru bez sulfata, ali se postepeno snižava. Pri koncentraciji sulfata od 40 mg l⁻¹ degradaciona konstanta se snižava za 14,39% do 0,232 min⁻¹, a zatim pri koncentraciji od 60 mg l⁻¹ za dodatnih 40,09% do 0,139 min⁻¹.

Sulfatni joni su takođe pozitivno uticali na razgradnju naproksena, a koncentracija od 40 mg l⁻¹ se pokazala kao najpovoljnija od tri ispitivane, jer je konstanta razgradnje bila uvećana za 107,02% u odnosu na njenu vrednost u odsustvu sulfatnih jona. Poneke neorganske komponente, poput sulfatnih jona, mogu se imobilisati na površini nanočestica fotokatalizatora, pa se time može poboljšati fotokatalitička moć novoformljenog kompozita [11, 13]. Izraženo inhibirajuće dejstvo sulfata uočava se kod ketoprofena, gde već pri maloj koncentraciji sulfatnih jona od 20 mg l⁻¹ konstanta razgradnje opada za 87,64%.

Daljim povećanjem koncentracije konstanta razgradnje raste, ali i dalje iznosi svega oko 85% nulte vrednosti. Ibuprofen se takođe sporije razgrađuje u prisustvu sulfatnih jona, pa njegova degradaciona konstanta pri koncentraciji od 60 mg l⁻¹ sulfata iznosi 0,018 min⁻¹, što predstavlja 45% vrednosti konstante razgradnje u rastvoru bez SO₄²⁻.

5.3 Uticaj fosfatnih jona

Kao što je slučaj sa prethodno analiziranim jonima, i fosfatni joni na razgradnju određenih farmaceutika primenom fotokatalize mogu imati ili inhibirajuće ili katalitičko dejstvo. Diklofenak i naproksen su se brže razgrađivali u prisustvu fosfata, nego u njihovom odsustvu, što objašnjava skok degradacione konstante od 276,92% za diklofenak i 100% za naproksen, pri koncentraciji fosfata od 20 mg l⁻¹, u odnosu na njenu vrednost kada nema fosfata u rastvoru.

Ibuprofen i ketoprofen sporije su se razgrađivali nakon dodatka fosfatnih jona, ali se blago povećanje njihove koncentracije sa 10 mg l⁻¹ na 20 mg l⁻¹ pokazalo katalizirajuće u određenoj meri. Međutim, pri dodatku veoma male koncentracije fosfata od 5 mg l⁻¹ uočava se smanjenje degradacione konstante sa 0,040 min⁻¹ na 0,018 min⁻¹ (za 55%), odnosno sa 0,542 min⁻¹ na 0,102 min⁻¹ (za 81%) kod ibuprofena i ketoprofena, respektivno.

Površinski adsorbovani anjoni na fotokatalizatoru mogu da stvore negativno naelektrisano polje koje može privući pozitivne šupljine prema površini oksida, i posledično ubrzati oksidaciju površinski adsorbovanih molekula vode da bi se generisali slobodni hidroksilni radikali rastvoru. S druge strane, adsorbovani PO₄³⁻ anjoni mogu imati specifičnu interakciju sa kiseonikom, pa se zato stepen redukcije kiseonika povećava, a sama efikasnost separacije na osnovu naelektrisanja se povećava [14].

5.4 Uticaj hloridnih jona

Povećanje koncentracije hloridnih jona utiče povoljno na brzinu razgradnje diklofenaka, a to dokazuje povećanje degradacione konstante, prvobitno za skromnih 5,12% pri koncentraciji od 20 mg l⁻¹ Cl⁻, a zatim za dodatnih 152,03% pri koncentraciji od 80 mg l⁻¹ Cl⁻. Daljim povećanjem koncentracije hlorida na 100 mg l⁻¹ uočava se mali, ali primetan pad degradacione konstante sa 0,310 min⁻¹ na 0,273 min⁻¹, što predstavlja smanjenje konstante za približno 12%. Prisustvo hlorida takođe značajno utiče na ubrzanje degradacije naproksena, jer vrednost degradacione konstante ovog farmaceutika konstantno raste sa povećanjem koncentracije hlorida, rezultujući povećanjem konstante od čak 254,39% pri koncentraciji od 100 mg l⁻¹ Cl⁻, u odnosu na njenu vrednost u rastvoru bez prisustva hlorida.

Na razgradnju ketoprofena, hloridni joni imaju potpuno inhibirajuće dejstvo, na šta ukazuje podatak da se već pri manjoj koncentraciji hlorida od 20 mg l⁻¹ vrednost konstante razgradnje smanjuje za skoro 72% u odnosu na vrednost u rastvoru bez hlorida. Daljim povećanjem koncentracije hlorida brzina razgradnje dodatno opada, pa pri koncentraciji od 100 mg l⁻¹ Cl⁻ konstanta razgradnje iznosi svega 12,36% nulte vrednosti.

6. ZAKLJUČAK

Pojedini joni su pri nižim koncentracijama ubrzavali, a pri višim usporavali razgradnju farmaceutika. U analiziranim slučajevima sulfati, hloridi, fosfati i nitrati su imali katalizirajuće dejstvo na razgradnju naproksena i diklofenaka, a inhibirajuće na razgradnju ibuprofena i ketoprofena. Inhibirajuće dejstvo jona može biti prouzrokovano njihovim uticajem na adsorpciju, kada se vezuju za aktivne centre fotokatalizatora i na taj način onemogućavaju farmaceuticima da se na njima adsorbuju, ili na fotokatalizu, kada zauzimaju pozitivne šupljine.

Osim toga, anjoni mogu imati efekat na oksido-redukcijske procese značajne za efikasnost fotokatalitičke degradacije, i na taj način poboljšati ili narušiti separaciju na osnovu naelektrisanja. U realnom uzorku, neorganski joni mogu biti i nusprodukti fotokatalize velikog broja organskih jedinjenja, i na taj način inhibirati dalji proces degradacije. Budući da su sulfatni i fosfatni joni u svom najvišem oksidacionom stanju, za njih se može pretpostaviti da blokiraju specifičnu površinu fotokatalizatora kompetitivnom adsorpcijom, dok se kod hlorida i nitrata pretpostavlja reakcija sa fotogenerisanim šupljinama i mogućnost oksidacije do slobodnih radikala [15, 16].

Da bi se ustanovio tačan mehanizam uticaja neorganskih jona na fotokatalitičku degradaciju farmaceutika, potrebno je izvesti dodatna ispitivanja, u kojima bi se dve navedene pretpostavke analizirale za svaku vrstu jona

posebno. Budući da je broj farmaceutika koji se mogu naći u vodama veliki, a broj organskih i neorganskih primesa još veći, nemoguće je pretpostaviti uticaj svake grupe jedinjenja na proces fotokatalize. Ispitivanja je potrebno izvoditi na realnim uzorcima, u cilju definisanja optimalnih uslova tretmana, poput vremenskog trajanja tretmana, količine fotokatalizatora, talasne dužine zračenja i dizajna reaktora, kako bi se postigla adekvatna stopa uklanjanja supstanci od interesa, uz odgovarajuću ekonomsku opravdanost upotrebe ove vrste tretmana.

7. LITERATURA

- [1] Nguyen D.N, Manh Bui H, Nguyen H.Q. 2020. Heterogeneous photocatalysis for the removal of pharmaceutical compounds. In: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, ed. Varjani S, Pandey A, Tyagi R.D, Ngo H.H, Larroche C, ch. 7, 161-183. Elsevier. Amsterdam. Netherlands.
- [2] Wöhler L, Hoekstra A.Y, Heboom R.J, Brugnach M, Krol M.S. 2020. Alternative societal solutions to pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Cleaner Production*. *Journal of Cleaner Production* 277: 1-13.
- [3] Khalil A.M.E, Memon F.A, Tabish T.A, Salom D, Zhang S, Butler D. 2020. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. *Chemical Engineering Journal* 398: 125440.
- [4] Rosenfeld P.E, Feng L.G.H. 2011. Emerging Contaminants. In: *Risks of Hazardous Wastes*, ed. Rosenfeld P.E, Feng L.G.H, ch. 16, 215-222. William Andrew Publishing. Norwich. United States.
- [5] World Health Organization. 2011. *Pharmaceuticals in Drinking-water*. WHO Press. Geneva. Switzerland.
- [6] Khan A, Ali J. 2018. Chemical analysis of air and water. In: *Bioassays Advanced Methods and Applications*, ed. Häder D.P, Erzinger G.S, ch. 2, 21-39. Elsevier. Amsterdam. The Netherlands.
- [7] Bharathi P.A.L. 2008. Sulfur Cycle. In: *Encyclopedia of Ecology*, ed. Jørgensen S.E, Fath B.D, 3424-3431. Academic Press. Cambridge. United States.
- [8] Sievert S.M, Kiene R.P, Schulz-Vogt H.N. 2007. The Sulfur Cycle. *Oceanography*, 2 (2):117-123.
- [9] Yang Q.Z, Zhou b, Liu J.W, Shen W.R, Jia X.D, He X.J, Zhao H.Z. 2021. Nitrate removal from water via self-flocculation of genetically engineered bacteria. *Chemical Engineering Science* 242: 116750.
- [10] Dodds W.K, Whiles M.R. Nitrogen, Sulfur, Phosphorus, and other Nutrients. In: *Freshwater Ecology*, ed. Dodds W.K, Whiles M.R, ch. 14, 395-424. Academic Press. Cambridge. United States.
- [11] Kudlek E, Dudziak M, Bohdziewicz J. 2016. Influence of Inorganic Ions and Organic Substances on the Degradation of Pharmaceutical Compound in Water Matrix. *Water* 8 (532).
- [12] Chládková B, Evgenidou E, Kvítek L, Panáček A, Zbořil R, Kovář P, Lambropoulou D. 2015. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles for Reactive Red 195 removal: Effect of humic acids, anions and scavengers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22: 16514-16524.
- [13] Zhang J, Wang X, Wang J, Wang J, Ji Z. 2016. Effect of sulfate ions on the crystallization and photocatalytic activity of TiO₂/diatomite composite photocatalyst. *Chem. Phys. Lett.* 643: 53-60.
- [14] Zhang X, Xiong X, Xu Y. 2016. Brookite TiO₂ photocatalyzed degradation of phenol in presence of phosphate, fluoride, sulfate and borate anions. *RSC Adv* 6: 61830.
- [15] Krivec M, Dillert R, Bahnemann D.W, Mehle A, Štrancar J, Dražić G. 2014. The nature of chlorine-inhibition of photocatalytic degradation of dichloroacetic acid in a TiO₂-based microreactor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16: 14867.
- [16] Lindner M, Hirthe B, Griebler W.D, Bahnemann D.W. 1997. Solar water detoxification: Novel TiO₂ powders as highly active photocatalysts. *J. Solar Energy Eng.* 119: 120-125.

Kratka biografija:



Tamara Aleksandrovska rođena je u Beogradu, 1997. god. Diplomirala je na Fakultetu tehničkih nauka 2020. godine iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine.



Mladenka Novaković je odbranila 2014. godine master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine. Trenutno je zaposlena na Fakultetu tehničkih nauka u zvanju istraživač saradnik.



Ivana Mihajlović rođena je u Boru 1984. godine. Od 2020. god. vanredni profesor je na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, na katedri za Inženjerstvo zaštite životne sredine.