

Priprema i karakterizacija heterogenih TiO₂/perlit fotokatalizatora

Papić, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:500492>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Papić

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA HETEROGENIH TiO₂/ PERLIT
FOTOKATALIZATORA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Zagreb, lipanj 2022.

Najljepše se zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru, na vođenju te iznimnoj susretljivosti i pomoći pri izradi završnoga rada.

Posebno se zahvaljujem roditeljima na nezamjenjivoj podršci i motivaciji te ostatku obitelji i svim prijateljima za svaku potporu pruženu tijekom protekle tri godine studiranja.

SAŽETAK

Obrada otpadnih voda danas je od iznimne važnosti za buduću ekološku i ekonomsku perspektivu. Osim same obrade, izrazito je bitno unaprijediti postojeće te osmisliti povoljne nove postupke pročišćavanja voda koji ne zahtijevaju velike investicije ni dodatne smetnje po okoliš.

Sve češća metoda obrade otpadnih voda napredni su oksidacijski procesi karakterizirani brzim reakcijama, neznatnim utjecajem na okoliš, ne generira se dodatni otpad, tretiraju se gotovo svi organski spojevi i ne stvara se mulj kao kod bioloških ili kemijskih procesa. U ovom radu kao temelj obrade uzeta je heterogena fotokataliza čija je značajka pomak elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, pri apsorpciji svjetlosti, poluvodiča odnosno fotokatalizatora.

Značajke najraširenijeg fotokatalizatora, titanijevog dioksida (TiO_2), su široka dostupnost, kemijska i biološka inertnost te otpornost na koroziju koje ga čine najpovoljnijim za upotrebu. Za veću učinkovitost procesa i za izbjegavanje poteškoća pri njegovoj provedbi, poželjno je fotokatalizator vezati na nosač. Navedenom imobilizacijom, provedenom jednom od opisanih metoda, stvaraju se fizikalne ili kemijske veze između katalizatora i nosača što produljuje vijek trajanja katalizatora te omogućuje kontinuiran proces obrade.

Relativno nedavno otkriven kao potencijalni nosač, karakteriziran dostupnošću i neškodljivošću, jest perlit ili vulkansko staklo. Istraženi su faktori koji utječu na učinkovitost procesa pri korištenju perlita kao nosača te na učinkovitost procesa s TiO_2 /perlitom. Obzirom na fotoaktivnost TiO_2 u uskom rasponu valnih duljina UV područja, proučena su moguća poboljšanja navedenog.

Ključne riječi: otpadne vode, heterogena fotokataliza, titanijev dioksid, perlit

SUMMARY

Wastewater treatment is of absolute importance nowadays for the secured ecological and economic perspective of the future. In addition to the treatment itself, it is mandatory to improve the existing and devise new water treatments that don't require large investments or additional environmental damage.

An increasingly common method of wastewater treatment is advanced oxidation processes characterized by fast reaction rates, low environmental footprint, no new waste is produced, almost all organic compounds are treated, and no sludge formed as in biological or chemical processes. In this paper, heterogeneous photocatalysis, based on the shift of electrons from valence to conductive band with light absorption by semiconductors or photocatalysts, is taken as the basis.

The most researched photocatalyst titanium dioxide (TiO_2) is characterized by several beneficial properties such as availability, chemical and biological inertness and corrosion resistance that make it the most suitable for use. To increase the operation efficiency and to avoid difficulties in its implementation, it is desirable to attach the photocatalyst to a carrier. This immobilization, carried out by one of the described methods, creates physical or chemical bonds between the catalyst and the carrier, which prolongs the life of the catalyst and allows a continuous process.

Recently discovered as a potential carrier, characterized by availability and harmlessness, is perlite or volcanic glass. Attention has been paid to increasing the effectiveness of the procedure when using perlite as a carrier and to the factors influencing the process in which the TiO_2 /perlite composite was used. Given the activity of TiO_2 in a narrow range of UV wavelengths, possible improvements of the mentioned have been investigated.

Key words: wastewaters, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, perlite

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA	2
2.2. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	6
2.3. FOTOKATALIZA	10
2.4. TITANIJEV DIOKSID, TiO₂	13
2.5. PERLIT KAO POGODNI NOSAČ	20
2.6. METODE POBOLJŠANJA UČINKOVITOSTI TiO₂	22
2.7. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA	24
3. ZAKLJUČAK	29
4. LITERATURA	30

1. UVOD

Voda je glavni prirodni resurs presudan za život čovjeka, životinjskih te biljnih zajednica na Zemlji. Kako bi organizam zadovoljio osnovne potrebe za vodom, ona mora biti čista, odnosno njezina kakvoća ne smije biti narušena.

Razvojem industrije te sve većim negativnim utjecajem čovjeka, okoliš se onečišćuje, pa tako i voda kao njegova sastavnica. Glavni cilj današnjice jest postići ravnotežu između zdravog i kvalitetnog života te ekonomskog napretka čovječanstva.

Kako bi se smanjila, potom i spriječila, opasnost koju donose otpadne vode potrebno je strogo kontrolirati te po mogućnosti zaustaviti ispuštanje kemikalija u prirodne tokove. Nije uvijek moguće obustaviti ispuštanje određenih tvari u vodu, stoga je važno razvijati nove metode obrade otpadnih voda te unaprijediti postojeće.

Postoji četiri tipa otpadnih voda prema mjestu njihovog nastanka. Kućanske/komunalne otpadne vode nastale su u kućanstvima, ugostiteljskim objektima, uredima te u javnim i industrijskim građevinama koje posjeduju sanitarni čvor. Industrijske otpadne vode posljedica su primjene vode pri proizvodnji, pretežito u kemijskim te prehrambenim industrijama, što dovodi do pojave raznih bojila i organskih tvari u vodi. Oborinske otpadne vode nastaju ispiranjem raznih nečistoća s prometnica i drugih površina u nižim slojevima atmosfere što uzrokuje pojavu velike količine suspendiranih tvari u vodi. Poljoprivredne otpadne vode rezultat su upotrebe raznih kemikalija i drugih tvari u poljoprivrednim djelatnostima, najčešće pesticida i umjetnih gnojiva.

Republika Hrvatska nalazi se na geografski izrazito povoljnom području obzirom na količinu dostupne pitke vode. No, velike količine pitke vode ne smiju prekriti činjenicu da se treba pobrinuti o pročišćavanju otpadnih voda. Svakodnevno se planiraju te grade novi sustavi za obradu otpadnih voda diljem Hrvatske, ponajprije u sjeveroistočnom dijelu zemlje što je uglavnom posljedica brojnih industrijskih kompleksa na tom području. Sjeveroistok zemlje bogat je poljoprivrednim otpadnim vodama dok je u jugoistočnom dijelu zemlje veća količina komunalnih otpadnih voda kao rezultat turizma. Prema Državnom hidrometeorološkom zavodu, u središnjoj Hrvatskoj najveća je godišnja količina padalina stoga su tamo veliki problem oborinske otpadne vode.

2. OPĆI DIO

2.1. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

Izvori svježe vode kao što su jezera, rijeke i podzemne vode onečišćene su raznim organskim, anorganskim te mikrobnim tvarima. Organske onečišćujuće tvari obuhvaćaju industrijske i poljoprivredne kemikalije, farmaceutike te proizvode za osobnu higijenu. Od navedenih, farmaceutici su najopasniji za okoliš jer mogu izmijeniti metaboličku aktivnost živog svijeta i uzrokovati ozbiljne biokemijske promjene u okolišu. Također, voda koja sadrži antibiotike i određene mikroorganizme dovodi do stvaranja bakterija otpornih na antibiotik što postavlja veliku prijetnju ljudskom zdravlju. Obradom otpadnih voda uklanjaju se onečišćujuće, ponekad i toksične tvari, koje ispuštanjem u prijemnik uzrokuju višestruku štetu. Potreban stupanj te metoda obrade otpadne vode ovisi o traženoj kvaliteti vode nakon provedenog pročišćavanja te o vrsti otpadne vode, odnosno njenim svojstvima. Kvaliteta vode nakon obrade mora zadovoljiti kriterije kakvoće vode za ispuštanje u određeni prijemnik. [1]

Tradicionalne metode obrade

Tradicionalni postupci pročišćavanja otpadnih voda, ujedno i najjednostavniji te najbrži, provode se kroz jednu do pet faza. [2] U svakoj fazi odstranjuje se određena vrsta onečišćujućih tvari točno određene veličine, kako je prikazano u Tablici 1. [3]

Tablica 1. Veličine čestica uklonjenih pojedinom fazom obrade otpadne vode. [3]

veličina čestica/ mm	faza obrade
10-100	prethodni stupanj
10^{-3} -1	primarni stupanj
10^{-8} - 10^{-5}	sekundarni stupanj
10^{-9}	tercijarni i napredni stupanj

Prethodni stupanj obrade otpadnih voda, potreban ukoliko se u vodi nalaze krupni ostaci onečišćujućih tvari, uključuje uklanjanje tih tvari odnosno grubu filtraciju vode. [2] Navedeni stupanj obrade služi kako bi se zaštitila procesna oprema u sljedećim procesima te kako bi isti postigli veću učinkovitost. Primarni, mehanički stupanj obrade, koji obuhvaća sedimentaciju, flokulaciju, flotaciju, neutralizaciju, odnosno ujednačavanje dolazne otpadne vode, jedini je stupanj obrade koji se uvijek odvija. Također je namijenjen uklanjanju krupnih nečistoća; suspendiranih krutih i plutajućih čestica te obuhvaća i pripremu vode za ispuštanje u prijemnik ili za nastavak pročišćavanja sekundarnim stupnjem. Sekundarni stupanj obrade još se naziva

i biološki radi provedbe pročišćavanja postupcima kao što su obrada aktivnim muljem (Slika 1.), aeracija ili procesi potpune oksidacije, biološka filtracija, anaerobni postupci te stabilizacija otpadnih voda mikroorganizmima. Osim navedenih bioloških postupaka, u sekundarnom stupnju koriste se i koagulacija te flokulacija nakon čega je voda sigurna za ispuštanje u većinu prijemnika.



Slika 1. Obrada otpadne vode aktivnim muljem [4].

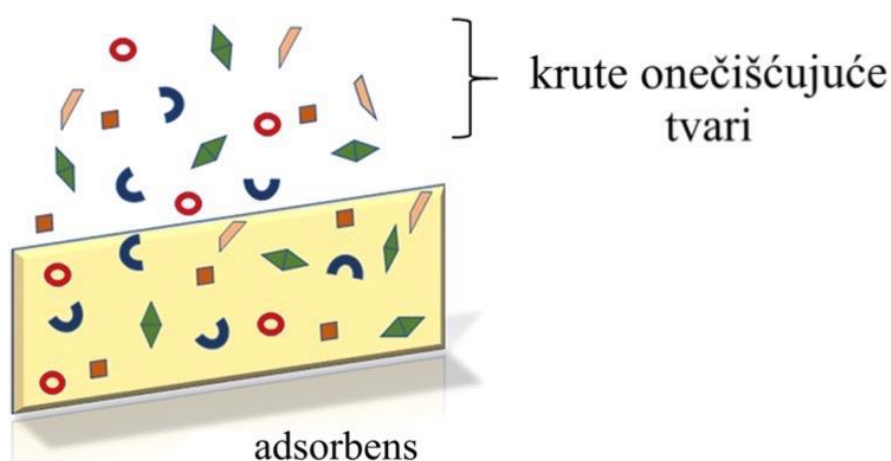
Ukoliko je potrebno, otpadna voda može se obraditi i tercijarnim stupnjem, prilagođenim uklanjanju onečišćujućih tvari koje se ne mogu odstraniti uobičajenim biološkim metodama. U tercijarnom stupnju voda se obrađuje filtracijom te dezinfekcijom pomoću kemikalija kao što su klor (Cl_2) i ozon (O_3) kako bi se uklonile suspendirane čestice i patogeni mikroorganizmi. Pod uvjetom da izlazni tok vode treba biti visoke kakvoće, otpadna voda obrađuje se i naprednim stupnjem. Napredni stupanj obuhvaća postupke ionske izmjene, membranske filtracije, adsorpcije te fotooksidacije kako bi se uklonio dušik, metali, anorganske tvari te izdržljivi organski spojevi. [3]

Procesi obrade

U pročišćavanje otpadnih voda uključeni su fizikalni, fizikalno- kemijski i biološki procesi od kojih je svaki zaslužan za uklanjanje određenih vrsta onečišćujućih tvari. Ulazna otpadna voda, u uobičajenom sustavu obrade, najprije prolazi kroz rešetke raznih veličina otvora kako bi se uklonile velike onečišćujuće čestice. [1] Zatim se u prethodnom taložniku izdvajaju suspendirane tvari nakon čega tok vode pristiže u aerirani bioreaktor gdje mikroorganizmi u obliku aktivnog mulja dodatno razgrađuju onečišćujuće tvari. Nadalje, u sekundarnom taložniku, aktivni mulj taloži se na dno dok se izlazni tok ispušta u prijemnik nakon dezinfekcije. [3]

Fizikalni procesi

Tri su glavne metode fizikalne obrade otpadnih voda. Taloženje ili sedimentacija je postupak uklanjanja krutih čestica taloženjem, isključivo uz silu gravitacije, a površine za sedimentaciju nazivaju se taložnici ili izbistrivači. Veličina čestica te protok vode značajno utječu na uspješnost procesa sedimentacije. Također, pri većim koncentracijama onečišćujućih krutih čestica u otpadnoj vodi brzina taloženja opada radi porasta interakcija među česticama. Podvrsta sedimentacije je centrifugiranje gdje se filtracija čestica provodi pomoću centrifugalne sile kako bi se čestice brže istaložile. [3] Flotacija je proces separacije krutih čestica utemeljen na mjehurićima plina kao transportnom mediju. Hidrofobne suspendirane onečišćujuće čestice, ili hidrofilne kojima je dodan reagens da postanu hidrofobne, pričvršćuju se za mjehuriće plina koji se gibaju prema površini vode. Onečišćujuće tvari skupljaju se na površini vode što je omogućeno djelovanjem sile uzgona na mjehuriće plina u vodi, obrnuto od smjera sile gravitacije. Postoje različite metode stvaranja mjehurića kao što su flotacija raspršenim zrakom te flotacija otopljenim zrakom. [5] Ova metoda odabire se kada je brzina sedimentacije čestica mala te se sporo talože ili se uopće ne mogu istaložiti. [3] Adsorpcija je visokoefikasan i jeftin proces uklanjanja čestica osnovan na prijenosu mase, odnosno onečišćujućih čestica, iz pokretne faze na krutu površinu. Adsorbirane se čestice kroz tri faze vežu se na adsorbens (Slika 2.) Prvo se krute čestice približavaju adsorbensu, zatim difundiraju u pore adsorbensa i vežu se za njega. [6]



Slika 2. Adsorpcija onečišćujućih krutih čestica na adsorbens. [6]

Fizikalno-kemijski procesi

Koagulacija i flokulacija su procesi u kojima se otopina otpadne vode destabilizira dodatkom kemijskih spojeva te se tvore aglomerati, točnije pahuljice ako se radi o flokulaciji, koje se tada

lakše odstranjuju fizikalnim procesima. Do destabilizacije dolazi uravnoteženjem naboja čestica te privlačenjem istih u veće tvorbe zvane aglomerate, koji su dovoljno veliki da se filtriraju gravitacijski ili uz pomoć filtra. [5]

Biološki procesi

U biološke procese ubrajaju se aerobna i anaerobna obrada otpadnih voda. U aerobnim uvjetima, pročišćavanje otpadnih voda provodi se u bioreaktoru s aktivnim muljem ili u reaktoru s biofilmom, uz kisik. [3] U bioreaktoru s aktivnim muljem aerobni mikroorganizmi razgrađuju organsku tvar iz vode koristeći istu kao izvor energije. Pomoću aktivnog mulja, biorazgradive organske tvari oksidiraju u aeracijskom bazenu te flokuliraju kako bi se stvorena biomasa uklonila iz pročišćavane vode. U reaktorima s biofilmom mikroorganizmi stvaraju površinski biofilm na inertnom materijalu kojim je popunjen reaktor. Ovakva metoda obrade često se koristi za obradu kanalizacijskih otpadnih voda. [5] Anaerobni procesi odvijaju se bez prisutnosti kisika gdje su mikroorganizmi raspršeni u otpadnoj vodi ili imobilizirani na inertnom materijalu. Ti mikroorganizmi moraju biti fakultativno anaerobni ili obvezni anaerobni kako bi se kroz pročišćavanje u odsutnosti kisika uklonile biorazgradive suspendirane onečišćujuće tvari. Proces rasta mikroorganizama, odnosno biomase, opisuje se Monodovom kinetikom rasta:

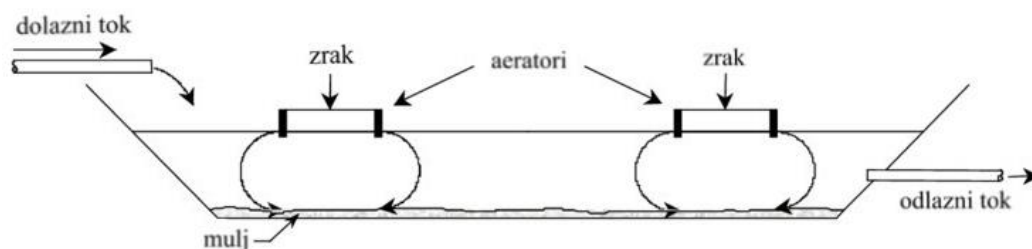
$$\mu = \mu_{max} \times \left(\frac{\gamma_s}{K_s + \gamma_s} \right) \quad (1)$$

gdje je μ konstanta specifične brzine rasta u h^{-1} , μ_{max} konstanta maksimalne specifične brzine rasta u h^{-1} , γ_s masena koncentracija supstrata u $g \text{ dm}^{-3}$, K_s koncentracija supstrata pri kojoj specifična brzina rasta iznosi pola maksimalne specifične brzine rasta u $g \text{ dm}^{-3}$. [3]

Procesna oprema u obradi otpadnih voda

Ovisno o vrsti otpadne vode i potrebnoj razini kakvoće, koristi se različita procesna oprema. Prvi dio infrastrukture na koji se nailazi u pogonu za obradu otpadnih voda su rešetke različitih veličina za uklanjanje krupnih frakcija koje je potrebno ukloniti kako ne bi došlo do oštećenja opreme u daljnjim fazama. Razmak rešetki kreće se od 3 mm do 100 mm ovisno radi li se o prethodnom ili prvom stupnju obrade. One mogu biti položene ukoso, izvedene sa zupčanicima ili grabljama te s četkom ili češljevima na beskonačnoj traci. Zatim se pomoću pjeskolova uklanjaju čestice veće od 0,2 mm nalik pijesku, dok se mastolovima uklanjaju tvari slične mastima i uljima, u prethodnom stupnju. Nadalje, u prethodnom taložniku talože se

suspendirane tvari te se taložnici upotrebljavaju i u primarnom stupnju obrade te nakon drugog kako bi se odvojio mulj ili talog. U prvoj fazi nalaze se i flotatori za ugušćivanje kemijskih muljeva te u drugom stupnju za ugušćivanje aktivnog mulja. U industrijskim se procesima nakon drugog stupnja koriste centrifuge, kao i za ugušćivanje aktivnog mulja. U naprednom stupnju obrade često se koriste adsorpcijske kolone sa slojem granuliranog aktivnog ugljena s uzlaznim ili silaznim protokom vode kroz kolonu. Kao dijelovi biološke obrade otpadne vode postavljaju se sljedeći elementi. Oksidacijski ili aeracijski bazeni gdje se obrada provodi u kružnim ili elipsastim kanalima ispunjenim aktivnim muljem. Profiltrirane otpadne vode propuštene su u bazene gdje su izložene oksidaciji uz mehaničko miješanje koje sprječava taloženje pahulja aktivnog mulja. Vode su aeraciji izložene određeno retencijsko vrijeme koje ovisi o potrebama pročišćavanja i o vrsti vode, a najčešće se kreće od jednog do 20 dana ukoliko se u vodi nalazi velika količina krutih čestica. Aerirane lagune nalikuju na mala umjetna jezera dubine do 2,5 m gdje talože suspendirane tvari iz otpadnih voda te dolazi i do djelomične razgradnje. Na dnu jezera nalazi se sustav cjevovoda koji vodi dovodi zrak za poboljšanje biorazgradnje. [3] Aeratori se mogu nalaziti i iznad vode te tako dobavljati potrebnu količinu zraka za biorazgradnju onečišćujućih tvari u otpadnim vodama (Slika 3.)



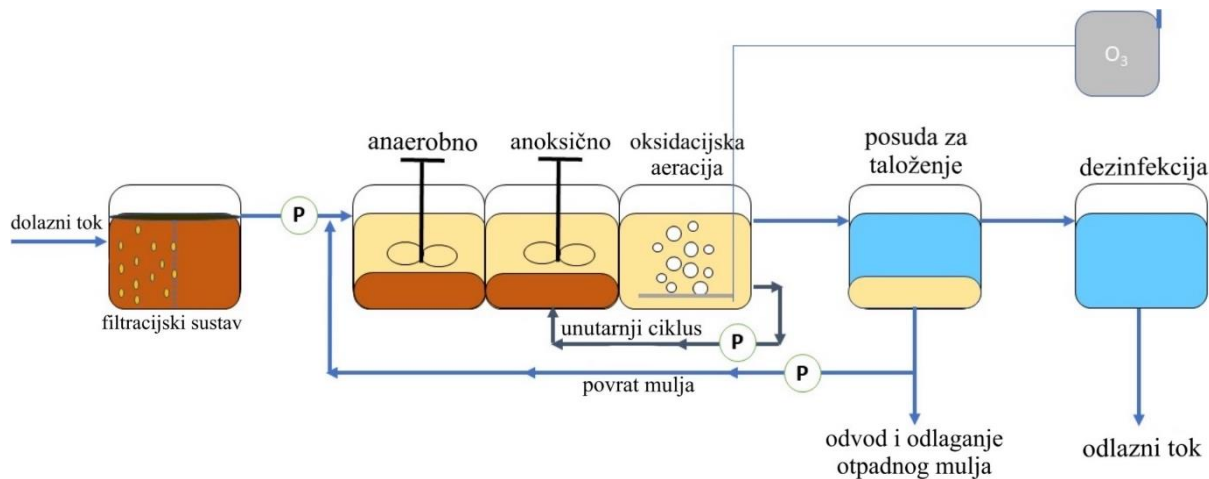
Slika 3. Aerirana laguna s aeratorima iznad površine vode. [7]

Membranski bioreaktor oprema je namijenjena za aktivni mulj i mehanizam membranske separacije kapljevina-krutina. Što je veća koncentracija biomase u membranskom bioreaktoru, uklanjanje otopljenih i suspendiranih biorazgradivih tvari bit će učinkovitije. Reaktori s biofilmom ispunjeni su inertnim materijalom na čiju se površinu imobiliziraju mikroorganizmi. Temelj ove metode jest raspršivanje dolazne otpadne vode preko punila; protok vode te veličina i oblik punila utječu na rast mikroorganizama te tvorbu biofilma.

2.2. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi sastoje se od niza različitih, ali povezanih, kemijskih procesa s ciljem smanjenja ili uklanjanja onečišćenja iz vode, tla ili zraka. Ubrzani industrijski razvoj i

težnja za učestalijom obradom otpadnih voda kao posljedica sve većeg onečišćivanja, doveli su do raširenog korištenja naprednih oksidacijskih procesa (NOP). Temelj NOP-a jest nastanak čestica s visokim oksidacijskim potencijalom, radikala, koji reagiraju s većinom organskih onečišćivala. [8] Napredni oksidacijski proces iskorištavanja ozona kako bi se uklonilo onečišćenje iz vode prikazano je na Slici 4. Naime, ozon uzet iz zraka, kao jaki oksidans u vodi se raspada na hidroksilne radikale koji uništavaju kompleksne organske i anorganske spojeve prisutne u otpadnoj vodi, s minimalnim stvaranjem otpadnog mulja. [9]



Slika 4. Napredni oksidacijski proces obrade otpadnih voda uz ozon. [9]

NOP su pokazali visoku učinkovitost u uklanjanju onečišćujućih tvari pri njihovoj visokoj, kao i niskoj koncentraciji. Također, primjenjivi su za uklanjanje onečišćenja iz raznih medija kao što su procijedne i kanalizacijske otpadne vode, mulj od obrade komunalnog otpada, te za uklanjanje hlapivih organskih spojeva iz otpadnih voda. [8] Ovakvi procesi pružaju visoko iskorištenje pri provođenju što im daje prednost pred drugim industrijskim procesima za pročišćavanje otpadnih voda. Oksidacija se u navedenim procesima odvija kao elektrokemijska, fotoelektrokemijska te Fentonova oksidacija i ozonizacija potpomognuta UV zračenjem. [6]

Oksidacija

Oksidacija je proces otpuštanja elektrona gdje čestica s koje elektroni prelaze postaje oksidirana, a istovremeno čestica koja prima te elektrone postaje reducirana. [10] Svrha oksidacije onečišćujućih tvari u otpadnim vodama jest pretvorba organskih komponenti onečišćivala u relativno bezopasne anorganske spojeve. Navedenom oksidacijom ugljik prelazi u ugljikov dioksid, sumpor u sulfate, vodik u vodu, fosfor u fosfate ili fosfatnu kiselinu, dušik

u nitrate te halogeni elementi u halogenovodike. Oksidacija organskih komponenti svodi se na reakciju ugljičnih spojeva s kisikom kako bi se dobio oksidirani oblik spoja. Pri pročišćavanju otpadnih voda, izazvana oksidacija ugljikovodika u idealnom slučaju rezultira raspadom ugljikovodika na ugljikov dioksid i vodu. S druge strane, oksidacija anorganskih komponenti izvodi se isključivo kao prijelaz elektrona kako bi se dobio više oksidirani oblik elementa ili spoja, primjerice prijelaz Fe^{2+} iona u Fe^{3+} oblik. Svaka oksidacija rezultira pripadajućom redukcijom tvari koja prima otpuštene elektrone kako bi se održala ravnoteža u sustavu. Sila koja izaziva oksidaciju stabilnost je konačnih produkata. [9]

Elektrokemijska oksidacija

Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi osobito su učinkovite metode za uklanjanje boja i bojila iz otpadnih voda. Polazeći od činjenice da se ovaj proces bazira na prijelazu elektrona, nije štetan za okoliš budući da su elektroni 'čiste', neopasne čestice. Također, ovakvi procesi ne zahtijevaju naknadno uklanjanje mulja stvorenog pročišćavanjem voda. Oprema korištena za ovu metodu jednostavna je, kao i rukovanje s njom, a učinkovitost procesa je visoka. Jedini nedostatak elektrokemijske oksidacije jest uvećan utrošak energije s relativno manjim stupnjem oksidacije obzirom na druge metode. Taj problem pokušava se riješiti različitim materijalima elektroda koji izazivaju različitu stabilnost, te poboljšanjem katalitičke aktivnosti izvedbom različitih oksida metala na elektrodama. [6]

Fotoelektrokemijska oksidacija

Fotoelektrokemijska reakcija oksidacije između poluvodiča i tekućine omogućava izravnu pretvorbu svjetlosne u kemijsku energiju. [11] Fotoanoda kao poluvodič pobuđena je svjetlošću kako bi se uklonila onečišćujuća tvar iz otpadne vode, fotoelektrokemijski. Hidroksilni radikali, nastali oksidacijom vode, sudjeluju u reakciji oksidacije onečišćujuće tvari. Ti radikali dovoljno su reaktivni da proizvedu male molekule koje mogu razbiti primjerice aromatske prstene. [6]

Fentonova oksidacija

Fentonova oksidacija jedna je od praktično primjenjivih i naprednih metoda obrade otpadnih voda. Temelji se na korištenju željezova sulfata i vodikova peroksida kako bi se dobio jak oksidans, hidroksilni radikali. Fentonova oksidacija učinkovita je u pročišćavanju industrijskih otpadnih voda. Tijekom ove oksidacije, formira se velika količina flokula različitih veličina, te je male flokule zahtjevno izdvojiti iz pročišćavane vode budući su malih veličina pa se teže

talože. [12] Vodikov peroksid stvara hidroksilne radikale, reakcijom sa željezovim ionima, pošto sam vodikov peroksid nije dovoljan da ukloni onečišćenje kao što je bojilo iz industrije u otpadnoj vodi. [6] Postupak obrade foto-Fenton metodom mineralizira do 80% ukupnog organskog ugljika iz vode u procesu u reaktorima. Svako ovakvo postrojenje sadrži određenu površinu kolektorskih ćelija te fotoreaktor. Nakon oksidacije, željezo se ne treba ukloniti iz vode jer se ista ponovo koristi ili transportira za druge svrhe. Razvijena je metoda kombinacije solarne foto-Fenton i aerobne biološke jedinice kako bi se pročistila industrijska otpadna voda. Sastoji se od solarnog foto-Fenton reaktora od 100 m² kolektora te aerobnog bioreaktora s imobiliziranom biomasom kapaciteta 1 m³. [8]



Slika 5. Solarna foto-Fenton jedinica. [8]



Slika 6. Oprema za biološku obradu otpadne vode pri Fentonovoj oksidaciji. [8]

Slobodni radikali

Slobodni radikali nestabilne su čestice s visokim oksidacijskim potencijalom, mogu nanijeti veliku štetu ukoliko se u našem organizmu nalaze u previsokoj koncentraciji. To su vrste koje mogu samostalno postojati dok sadrže nesporeni elektron u atomskoj orbitali. Postojanje nesporenog elektrona rezultira određenim osobinama svakog radikala, zajedničke mnogima od njih. Nestabilni su i vrlo reaktivni te mogu otpustiti ili primiti elektron od drugih molekula odnosno ponašati se kao reducens ili oksidans. [13] Velik broj jakih oksidansa su slobodni radikali, od kojih je hidroksilni radikal (OH•) najjača oksidacijska vrsta nakon fluora. Cilj većine naprednih oksidacijskih procesa jest generirati hidroksilni radikal u vodi kako bi se pomoću njega oksidirao niz organskih komponenti. Oksidacija organskih komponenti uz hidroksilne radikale kreće se i do 10^9 puta brže nego li pomoću ozona. Slobodni radikal nije ionska vrsta, već nastaje ravnomjernim cijepanjem veze od dva elektrona:



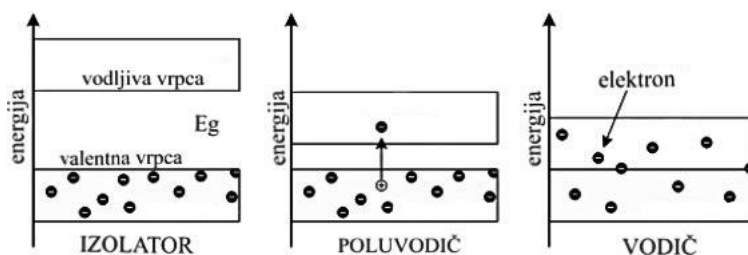
Simbol • predstavlja jedan nesporeni elektron. Nastankom slobodnih radikala izazvanog fotolizom, ozonom, vodikovim peroksidom, toplinom ili drugim načinom, počinje niz jednostavnih reakcija. Ovakav sustav kemijski je vrlo kompleksan jer je moguć velik broj reakcija pa je teško predvidjeti sve produkte oksidacije. Stupanj oksidacije te produkti ovise o koncentraciji radikala, kisika te onečišćujuće tvari. Faktori koji utječu na koncentraciju radikala su temperatura, pH, prisutnost iona i vrsta onečišćujuće tvari. [1]

2.3. FOTOKATALIZA

Fotokataliza vrsta je kemijske reakcije inicirana svjetlošću pri čemu se stvaraju slobodni radikali. Uključuje reakcije koje se odvijaju apsorpcijom ultraljubičaste (UV) ili sunčeve svjetlosti. To je fenomen u kojem nastaje par elektron/šupljina pri izlaganju poluvodiča odnosno fotokatalizatora svjetlu. [14] U primjeni fotokatalize na obradu otpadnih voda, otopljeni kisik je primatelj otpuštenih elektrona onečišćujuće tvari. Ukupna reakcija koja se odvija u otpadnoj vodi jest fotokatalizirana oksidacijska mineralizacija onečišćujuće tvari pomoću otopljenog kisika [1]:



Po iznosu razlike u energiji između valentne i vodljive vrpce, poznatijem kao energija zabranjene zone ili E_g (eng. *band gap*), materijali su svrstani u tri kategorije prikazane na Slici 7.

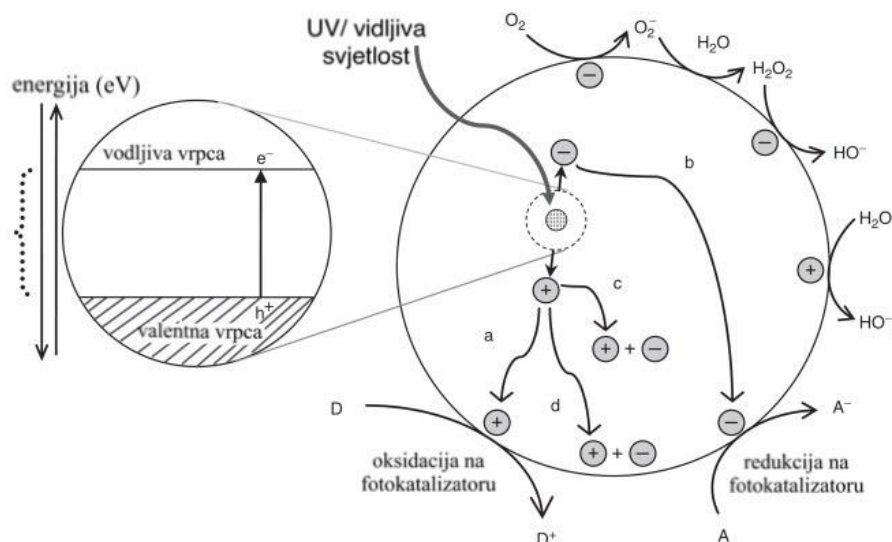


Slika 7. Podjela materijala po vodljivosti. [14]

Valentna vrpca svakog elementa djelomično je popunjena i sadrži valentne elektrone koji karakteriziraju metal. Kod metala, to su visokoenergetski elektroni koji apsorbiranjem energije lako prelaze u više slobodne energetske nivoe. Karakteristika metala odnosno vodiča jest preklapanje valentne i vodljive vrpce gdje postoji najveća sloboda kretanja elektrona. [15]

Heterogena fotokataliza

Fotokatalitičke reakcije mogu biti homogene gdje su poluvodič i reaktant u istom agregatnom stanju ili heterogene. Karakteristika heterogene fotokatalize jest različito agregatno stanje poluvodiča i reaktanta. Kod ovakve fotokatalize, i oksidacija i redukcija mogu se odvijati na površini poluvodiča odnosno fotokatalizatora pobuđenog svjetlošću. [14] Temelj heterogene fotokatalize jest pobuđenje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu uz apsorpciju svjetlosti poluvodiča kad je energija fotona jednaka ili veća od E_g poluvodiča. [16] Nastajanje para elektron/ šupljina odvija se u fotokatalizatoru kao rezultat pobuđenja te prelaska elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. [14] Dakle, fotoni s energijom jednakom ili višom od E_g tog poluvodiča mogu pobuditi elektrone iz valentne u vodljivu vrpcu, ostavljajući za sobom pozitivno nabijenu šupljinu u valentnoj vrpce. Zbog navedenog se kombinacija ovih događaja naziva par elektron/ šupljina, od kojih se mnogi elektroni rekombiniraju do početnog stanja oslobađajući toplinu. Ostali parovi prelaze na površinu fotokatalizatora gdje mogu sudjelovati u reakcijama s komponentama adsorbiranim na površini. Produkti tih reakcija desorbiraju se s površine te vraćaju u vodu. [1]



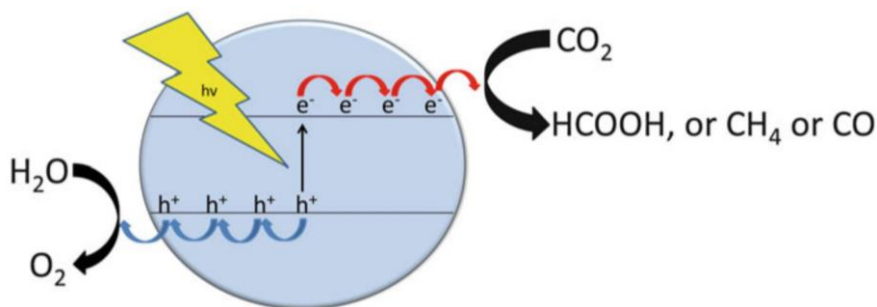
Slika 8. Mogući reakcijski stupnjevi nakon pobuđivanja fotokatalizatora. [14]

Obzirom na povoljan utjecaj na okoliš, heterogena fotokataliza uvelike se primjenjuje u remedijaciji, solarno-kemijskoj pretvorbi za dobivanje energije, uklanjanju onečišćenja kao što su organske komponente, fotokatalitičkoj redukciji ugljikovog dioksida kako bi se stvorile kemikalije dodane vrijednosti te u elektrolizi vode za dobivanje vodika. Uspješnost tih fotokatalitičkih procesa za isplativo iskorištenje zahtjeva upotrebu fotoreaktora; uređaja za dovod fotona, neposredni kontakt fotokatalizatora i reaktanata i također mora pohraniti produkte reakcije. Uzimajući sve navedeno u obzir, dva glavna izazova u projektiranju fotoreaktora su kako osigurati dovoljnu izloženost fotokatalizatora svjetlu te kako prilagoditi fotoreaktor iskorištenju zračenja izazvanog različitim izvorima. Dizajn i geometrija fotoreaktora također ovisi o eksperimentalnim uvjetima te načinu postavljanja fotokatalizatora. Obzirom na izvor osvjetljenja, fotoreaktori mogu biti osvjetljeni UV lampama ili drugim umjetnim UV svjetlom te solarnim zračenjem. Izvor svjetlosti može biti uronjen u vodu, vanjski ili raspršeni izvor svjetlosti kao reflektori ili optička vlakna. [17]

Fotokatalizatori

Pojam fotokatalizator složenica je dvije riječi; fotona i katalizatora kao tvari koja ubrzava fotokemijsku reakciju. Fotokatalizatori su materijali koji mijenjaju kinetiku kemijske reakcije u prisutnosti svjetla odnosno supstrati koji apsorbiraju svjetlost i ponašaju se kao katalizatori. U pravilu svi su fotokatalizatori poluvodiči te su sposobni na sobnoj temperaturi provoditi struju u prisutnosti svjetla. U trenutku kad je fotokatalizator izložen svjetlosti zadovoljavajuće valne duljine odnosno dovoljno visoke energije, elektron iz valentne vrpce apsorbira energiju fotona te se pobuđuje i prelazi u vodljivu vrpce. Ovaj proces dovodi do stvaranja

fotopobuđenog stanja gdje nastaje par elektron/šupljina. Fotokatalizatori se koriste za uklanjanje onečišćenja, očuvanje i skladištenje energije, sterilizaciju te pročišćavanje zraka i otpadnih voda. Neki čak mogu fotokatalizirati potpunu mineralizaciju organskih onečišćujućih tvari kao što su aromatski te halogen ugljikovodici, insekticidi i pesticidi, bojila te površinski aktivne tvari. [18] Na slici 9. prikazana je redukcija ugljikovog dioksida uz idealan fotokatalizator te vodu.



Slika 9. Redukcija CO_2 do drugih spojeva. [17]

Da bi se ispunio princip elektroneutralnosti, osim oksidacije u fotokatalitičkom procesu mora se odvijati i redukcija. Istovremeno odvijanje oksidacije i redukcije različitih spojeva na istoj čestici fotokatalizatora gotovo uvijek dovodi do stvaranja nusprodukata. [17]

Poluvodiči kao što su TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , i NiO korišteni kao fotokatalizatori najbolje su karakterizirani te imaju najveću učinkovitost od kojih svaki ima drukčiju vrijednost E_g i sposobnost oksidacije. [16] Navedeni fotokatalizatori prvenstveno su razvijeni za fotokatalitički raspad vode, no svoju svrhu našli su i u pročišćavanju zraka te otpadnih voda. Metalni oksidi široko su upotrebljavani u rješavanju problema u okolišu i elektrotehnici zahvaljujući svojim mogućnostima da tvore prenosiocce naboja pri izloženosti svjetlu. [18] U zadnje vrijeme proučava se učinak kombinacije dva različita fotokatalizatora u istom procesu, pri čemu je cilj stvoriti heterospojeve fotokatalizatora. U tim heterospojevima, energija apsorbirana od strane jednog fotokatalizatora prenesena je na drugi. Tako se uzrokuje separacija naboja kako bi se značajno poboljšao stupanj raspada onečišćujućih tvari. [19]

2.4. TITANIJEV DIOKSID, TiO_2

Titanijev dioksid (TiO_2) ili titanijev (IV) oksid anorganska je krutina bijele boje, netopljiva u vodi. Postoji u tri kristalne modifikacije: rutil, anataz i brukit, tada se pojavljuje i u crnoj boji. Titanijev dioksid je prah bez mirisa koji pokazuje amfoterna i apsorpcijska svojstva. Zbog velike specifične površine, u obliku praha često se upotrebljava kao sastavnica bijelih bojila.

Koristi se u proizvodnji porculana kao izbjeljivač te komponenta za neprozirnost, dajući porculanu dodatan sjaj, čvrstoću i pružajući otpornost na kiseline. Također se počeo koristiti u kozmetici u proizvodima za njegu kože i kremama za zaštitu od sunca zbog činjenice da TiO_2 štiti kožu od UV zračenja svojim svojstvom apsorpcije svjetlosti tih valnih duljina. Karakteriziran navedenim svojstvima, TiO_2 je poznat i široko upotrebljavan u nanotehnologiji. Unatoč rasprostranjenoj upotrebi, nije dokazano da TiO_2 nije toksičan, a Internacionalna agencija za istraživanje raka klasificirala je prah TiO_2 kao „potencijalno karcinogen za čovjeka“. [20]



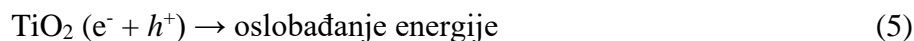
Slika 10. Bijeli prah TiO_2 . [20]

TiO_2 kao fotokatalizator

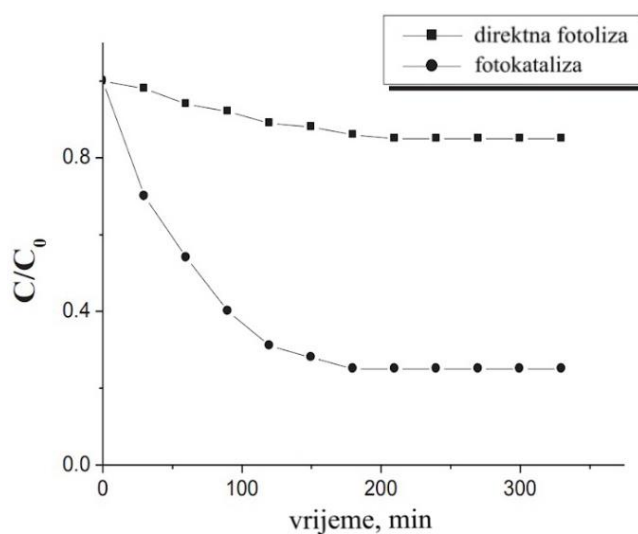
Titanijev dioksid u fotoreaktorima koristi se raspršen u vodenoj otopini ili imobiliziran. Suspendirani TiO_2 kao što je npr. tržišno najdostupniji P25, imaju veliku specifičnu površinu s obzirom na volumen onečišćivala. [21] Iako su drugi fotokatalizatori sofisticiraniji, TiO_2 je najšire korišten zbog svoje stabilnosti. [22] Njegova E_g iznosi 3,2 eV te ograničava područje apsorpcije svjetlosti na UV spektar, valnih duljina manjih od ili jednakih 387 nm. Zbog toga, jedan od ciljeva jest razviti titanijev dioksid aktivan i pod vidljivom svjetlošću. [23] Široko je i lako dostupan te najpovoljniji za korištenje u okolišu jer je biološki i kemijski inertan, otporan na koroziju te se može koristiti na sobnoj temperaturi i tlaku bez potrebe za dodavanjem drugih kemijskih vrsta. Heterogena fotokataliza uz navedeni poluvodič započinje njegovim pobuđivanjem svjetlošću nakon čega uz fotone poluvodič stvara slobodne radikale koji omogućuju raspad spojeva adsorbiranih na površini. Tri su stupnja heterogene fotokatalize pomoću TiO_2 : pretvorba energije fotona u kemijsku energiju pomoću poluvodiča TiO_2 :



zatim posljedična aktivacija površine TiO_2 stvarajući par elektron/šupljina:



i raspad prisutnih spojeva iniciran jakim oksidansom kao što su hidroksilni radikali. [22] Mokhbi Y. i sur. proveli su proces raspada organskih onečišćujućih tvari direktnom fotolizom pri 365 nm te TiO_2/UV metodom kako bi procijenili uspješnost obrade uz navedeni fotokatalizator. Prvi eksperiment proveden je isključivo uz UV lampu kako bi se dokazalo da raspad ne ovisi samo o prisutnosti UV svjetla, dok je drugi proveden uz UV lampu i TiO_2 pričvršćen na staklo. Rezultat vidljiv na Slici 11. dokazuje kako je raspad onečišćujuće tvari brži TiO_2/UV metodom nego li samo uz prisutnost UV svjetla za vrijeme reakcije od šest sati.



Slika 11. Usporedba raspada onečišćujuće tvari direktnom fotolizom i TiO_2/UV metodom. [24]

Jedini nedostatak korištenja titanijevog dioksida jest što se tijekom fotokatalize većina parova elektron/šupljina rekombiniraju odnosno vrate u početno stanje prije nego li dosegnu površinu krute čestice odnosno adsorbiraju. Posljedično, velika količina apsorbiranog UV zračenja ne rezultira stvaranjem hidroksilnih radikala već se pretvara u toplinu i zagrijava fotokatalizator. Što je čestica TiO_2 manja, bit će veća vjerojatnost da prijenosnici naboja stignu do površine prije rekombinacije, dakle jedan način poboljšanja titanijeva dioksida kao fotokatalizatora jest da se smanji prosječna veličina čestica. [9] Zbog navedenog, preporučeno je da najveća veličina čestica TiO_2 bude 100 nm ali tada je otežano uklanjanje istih nakon obavljanja procesa kako i sam fotokatalizator ne bi postao onečišćujuća tvar. [25]

Imobilizacija TiO_2

Kako bi se izbjegle poteškoće pri filtraciji, pa i sama filtracija na završetku procesa, fotokatalizator može biti imobiliziran na čvrste nosače u obliku čestica ili tankog filma. U reaktoru s imobiliziranim fotokatalizatorom, on je pričvršćen na nosač fizikalnim površinskim silama ili kemijskim vezama. Ovakvi reaktori produljuju vrijeme trajanja katalizatora i omogućuju kontinuirani proces. [17] Titanijev dioksid pričvršćen na nosač za obavljanje svoje funkcije postiže veće iskorištenje. Imobilizira se na niz materijala kao što su staklo u raznim oblicima, aktivni ugljen, silika gel, polimerne membrane ili metalni supstrati. Jedini izazovi tada su izbjeći prijenos tvari te osigurati dovoljno jaku adheziju na supstrat kako bi se izbjeglo ispiranje. [9] Staklo i silika gel poželjni su supstrati obzirom na svoju prozirnost, dok je aktivni ugljen vrlo porozan i ima veliku specifičnu površinu. Staklo u jednom od raznih oblika idealan je nosač jer je UV propusno i dozvoljava dovod dovoljne količine svjetlosti poluvodiču, dakle ne postoji nikakva optička prepreka pri konstrukciji reaktora i odvijanju procesa. [26]

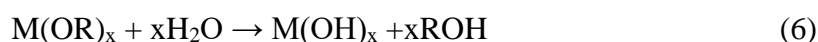
TiO₂ imobiliziran na staklu uspješno je primjenjivan za solarnu fotokatalitičku razgradnju raznih onečišćujućih tvari kao što su triklosan, hidroksibifenil, ibuprofen, atrazin i mnogi drugi. Nadalje, TiO₂ imobiliziran kao film na nehrđajući čelik pokazao se učinkovitim za uklanjanje onečišćenja kao što su 2,4- dihidroksibenzofenon, gemfibrozil, terbutalin i drugi. Istraživanjem je dokazano da TiO₂ imobiliziran na nehrđajućem čeliku postiže veću konverziju nego standardni P25 u degradaciji navedenih tvari. [19] Prednost imobilizacije na nehrđajući čelik je što strukturno vrlo dobro podnosi visoke temperature, za razliku od stakla, te ne reagira s raznim ionskim vrstama koje se mogu naći u otpadnim vodama što može dovesti do smanjene fotokatalitičke aktivnosti. Također ima dobra električna i mehanička svojstva što je povoljno za elektrokemijske procese odnosno tvorbu kompleksnih struktura.

Čestice silike dobar su izbor za imobilizaciju titanijeva dioksida zbog dobre propusnosti i otpornosti na visoke temperature. [26] Behnajadi M. A. i sur. razvili su fotoreaktor s kontinuiranim tokom s imobiliziranim TiO₂ na staklenim pločicama za fotorazgradnju bojila AR27. Navedeni fotoreaktor sastoji se od četiri kvarcne cijevi s polietilenskim cjevčicama od vrha do dna. Tri staklene pločice prekrivene s TiO₂-P25 ubačene su u kvarcne cijevi te su četiri niskotlačne UV lampe postavljene ispred njih. Rezultati su pokazali linearno povećanje učinkovitosti uklanjanja AR27 povećavajući intenzitet svjetlosti, no i smanjenje povećanjem protoka.

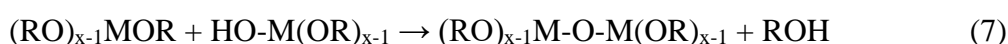
Općenito, svi sustavi s imobiliziranim titanijevim dioksidom, manje su fotoaktivni od sustava sa suspendiranim TiO₂ u otopini, što je posljedica manje specifične površine fotokatalizatora, no pokazuju veću otpornost na inhibiciju organskom onečišćujućom tvari. [17]

Metode imobilizacije

Postoji čitav niz tehnika za vezanje TiO₂ na nosač. Jedna od najjeftinijih i najučestalijih jest sol-gel metoda. Sol-gel postupak obuhvaća dvije vrste reakcija, hidrolizu:



gdje je M- metalni kation i R- alkilna skupina, te kondenzaciju:



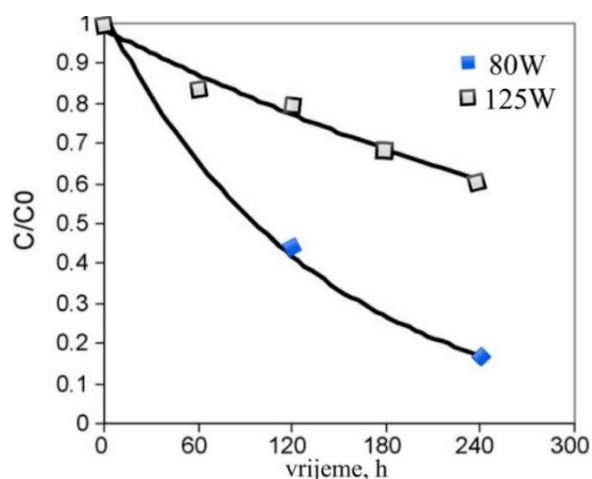
U ovakvoj imobilizaciji najčešće se koriste alkoksidi silicija, titanija, aluminijski ili cirkonija, a kemijska reaktivnost ovisi o veličini alkoksidne skupine i metalu. Doll T. E. i sur. staklene pločice zatim su uranjali u titanijev tetraizopropoksid (TTIP) na dvije ili 15 minuta te ih izvlačili brzinom od 2 mm/s ili pipetirali 350 μL alkoksidne otopine na staklenu površinu. TiO₂ gel filmovi formirani su hidrolizom koristeći vodenu paru iz zraka tijekom ili nakon premazivanja ili uranjanjem u vodu na jedan sat nakon premazivanja. Dakle, nakon pripremljenog gela, on se premazuje na supstrat ili se supstrat umače u pripremljenu otopinu. Premazani gelovi nakon toga sušeni su na sobnoj temperaturi 24 sata te kalciniraju na 450 °C tri sata. Ova metoda rezultira dobrom adhezijom oksida na supstrat zbog oksidnih mostova koji se formiraju tijekom zagrijavanja.

Iduća jednostavna metoda jest impregnacija TiO₂ iz suspenzije. Za razliku od sol-gel metode koja se koristi prekursorom, koristi se dostupan prah titanijeva dioksida kao što je P25 koji se miješa s otapalom. Premazivanje se odvija pipetiranjem ili kružnim premazivanjem te se produkt kalcinira na visokoj temperaturi od 400°C do 600°C kako bi se film adhezijom vezao za supstrat. [24]

Kemijsko taloženje pare još je jedna česta metoda imobilizacije TiO₂. Tu spadaju razni procesi koji ovise o vrsti prekursora, nosaču, izgledu filma te reakcijskim uvjetima. Temelj metode jest izlaganje supstrata prekursoru u plinovitoj, hlapivoj, fazi u inertnom okolišu visoke temperature i tlaka. On se razlaže na površini nosača formirajući TiO₂ film što omogućava korištenje ove metode za prekrivanje supstrata bilo kakvog oblika. [25]

Utjecaj intenziteta svjetlosti

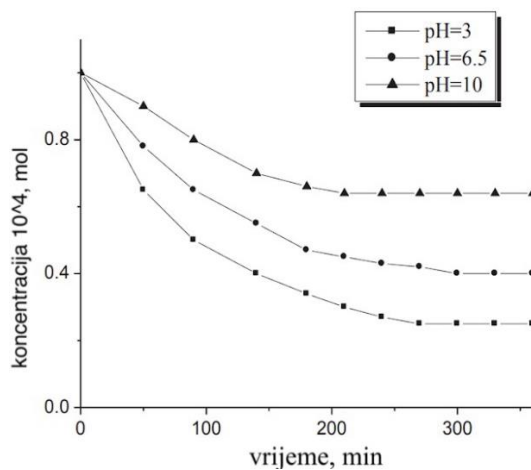
Hosseini S. N. i sur. istražili su utjecaj jačine UV svjetlosti na pripremljene katalizatore mijenjanjem UV lampi snage od 80W do 125W. Zaključili su kako se raspad onečišćujuće tvari povećava povećanjem snage lampe, točnije učinkovitost svakog fotokatalizatora gotovo je duplo veća pri snazi lampe od 125W. Dakle povećanje snage lampe 1,5 puta rezultira povećanjem učinkovitosti procesa za 100%. Slika 12. prikazuje utjecaj različite snage UV lampe na isti TiO_2 /perlit fotokatalizator.



Slika 12. Rezultat fotokatalitičke razgradnje onečišćenja pomoću TiO_2 /perlit uz UV lampu od 80W i 125W. [26]

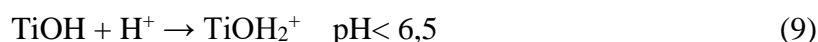
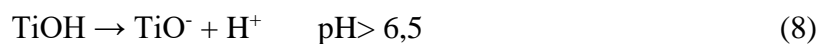
Utjecaj fizikalno-kemijskih faktora na fotokatalitičku razgradnju uz TiO_2

pH vrijednost bitan je parametar u fotokatalitičkim reakcijama jer utječe na nabojem katalizatora(zeta-potencijal) te na kemijske vrste prisutne u komponentama koje oksidiraju ili disociraju. [27] Slika 13. prikazuje ovisnost učinkovitosti raspada onečišćujuće tvari o pH vrijednosti otopine.



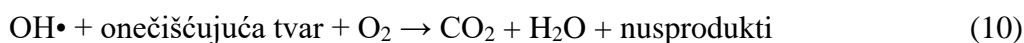
Slika 13. Utjecaj pH vrijednosti otopine na fotokatalizu onečišćujuće tvari. [28]

Vidljivo je da se razgradnja odvija najbrže pri najnižoj odnosno kiseljoj pH vrijednosti otopine. pH vodene otopine znatno utječe na površinski naboj čestica TiO_2 i veličinu agregata koje tvore čestice. pH može biti takav da je površinski naboj oksida jednak nuli, dok se iznad i ispod te pH vrijednosti površina oksida ponaša na sljedeći način:

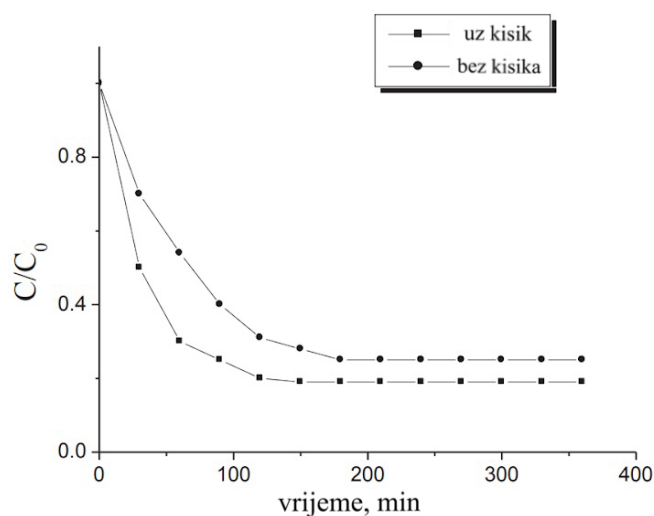


Kretanje slobodnih radikala $\text{OH}\cdot$ potrebnih za fotokatalizu ovisi o vrijednosti pH otopine. Za kisele pH, koncentracija stvorenih radikala se povećava što ubrzava raspad komponenti.

Osim pH vrijednosti, bitna je prisutnost kisika u reakcijama fotokatalize jer je kisik neophodan za potpunu razgradnju tvari. [29] Pročišćavanje vode heterogenom fotokatalizom, uz prisutnost kisika, prikazana je idućom jednadžbom:



Na Slici 14. prikazan je tijek heterogene fotokatalize TiO_2/UV metodom uz kisik te bez prisutnosti kisika.



Slika 14. Utjecaj prisutnosti kisika na raspad fotokatalizom. [28]

Uz kisik, vidljiv je brži raspad onečišćujućih tvari odnosno brže smanjenje njihove koncentracije. Uz aeraciju kao faktor za poboljšanje fotokatalize, često se primjenjuje i vodikov peroksid (H_2O_2) te kalijev persulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Pri korištenju kalijevog persulfata kao oksidansa, stvaraju se $\cdot\text{SO}_4^-$ radikali te reakcija dostiže aktivnost sličnu kao u Fentonovoj reakciji. [29]

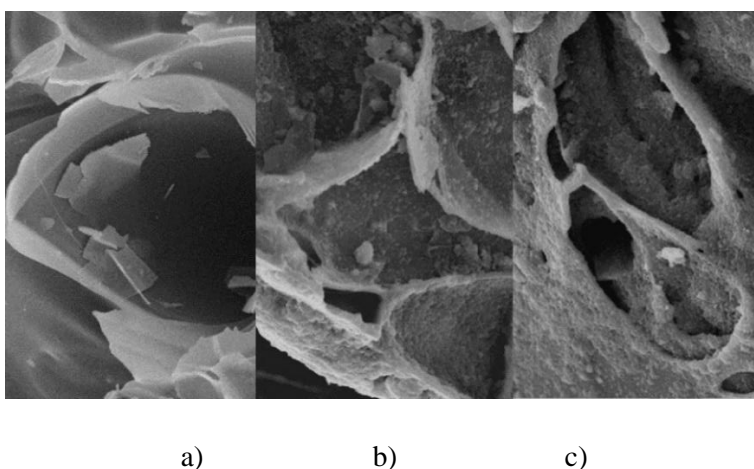
2.5. PERLIT KAO POGODNI NOSAČ

Perlit ili vulkansko staklo, materijal na bazi silike(SiO_2), potencijalni je nosač u fotokatalizi, ne toliko istražen niti korišten kao do sad navedeni(staklo, nehrđajući čelik...). Često se koristi u poljoprivredi za rahljenje zemlje. Zagrijavanjem se širi od 4 do 20 puta u odnosu na početno stanje, te ga u prirodi ima u izobilju, jeftin je i nije toksičan. Izrazito je porozan te pluta na vodi zahvaljujući maloj gustoći, čak i kad su na njega imobilizirane čestice TiO_2 . Zahvaljujući činjenici da pluta na vodi, kao što se vidi na Slici 15., cijelo vrijeme je u direktnom kontaktu s onečišćujućim tvarima te je izložen izvoru zračenja kad je obložen fotokatalizatorom.



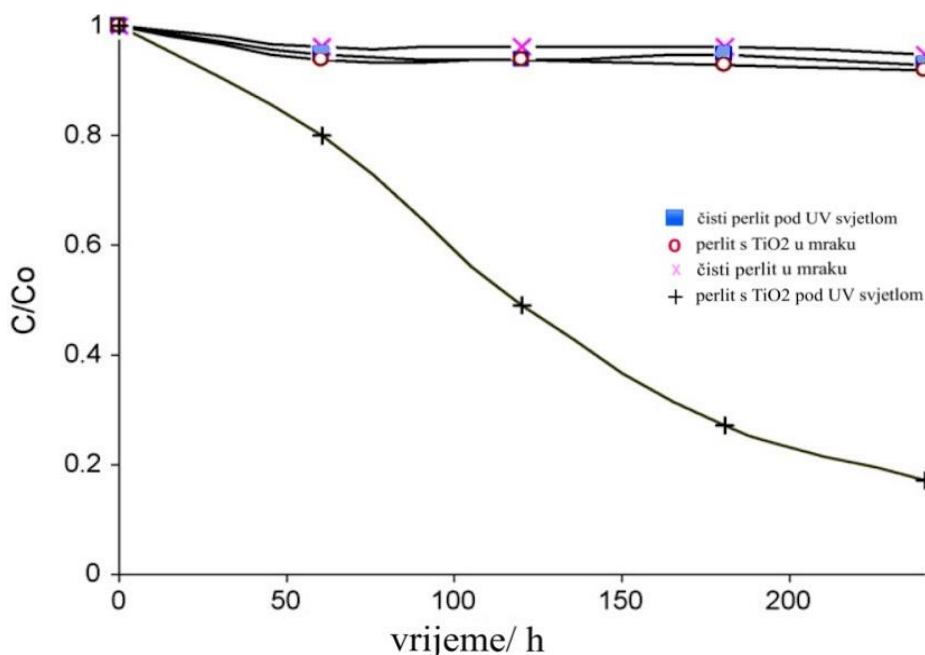
Slika 15. Plutanje perlita na površini vode. [30]

Izvor zračenja tada ne mora biti uronjen u otopinu već može biti smješten i iznad nje. Također, ne zahtjeva filtraciju na kraju procesa jer granule mogu biti napravljene da traju u reaktoru za kontinuirani proces, s niskim protokom. [27] Na Slici 16. prikazani su perlit te kompleksi TiO_2 /perlit prije i nakon upotrebe, pod elektronskim mikroskopom.



Slika 16. SEM snimke: a)čestica perlita, b) TiO_2 /perlit prije uporabe, TiO_2 /perlit nakon uporabe [30]

Na slikama su vidljivi pripravci katalizatora pripremljeni kalciniranjem 30 minuta pri 450°C. SEM slike površine perlita prikazuju njegovu veliku poroznost kao dobrog nosača za TiO₂. Glavne komponente perlita, po Walter M. V. i sur., su SiO₂ (67%), Al₂O₃ (13%), Na₂O (6%), K₂O (5%), CaO (>1%) i ostalo (<1%). [30] Aktivnost, odnosno učinkovitost perlita u različitim uvjetima prikazana je na idućoj slici:



Slika 17. Usporedba adsorpcije i degradacije onečišćujuće tvari na čistom i perlitu s TiO₂. [30]

Kod provođenja karakterizacije fotokatalizatora, navedena analiza obavezna je kako bi se odredila konverzija onečišćivala pri različitim radnim uvjetima perlit/TiO₂ fotokatalizatora. Hosseini S. N. i sur. proveli su fotokatalitički eksperiment s četiri različita katalizatora kako bi istražili njihovu uspješnost u uklanjanju organskog onečišćenja iz otpadne vode. Nakon četiri sata izloženosti UV svjetlu, rezultati su pokazali kako najveću učinkovitost u navedenom procesu ima Degussa P25 prah, zatim TiO₂ na staklenim pločicama, pa na granulama perlita te na željeznim vlaknima. Općenito, svi katalizatori pokazali su dobru fotokatalitičku aktivnost. Birajući fotokatalizator za industrijsku uporabu u pročišćavanju, treba uzeti u obzir i ekonomičnost što znači da nije uvijek najbolji izbor najučinkovitiji katalizator. Perlit se pokazao kao odličan omjer cijene i kvalitete, posebice u velikim pogonima pročišćavanja. [29]

2.6. METODE POBOLJŠANJA UČINKOVITOSTI TiO₂

Jedan od nedostataka korištenja čistog TiO₂ je velika E_g koja uzrokuje potencijalnu fotokatalitičku aktivnosti ovog materijala isključivo pod djelovanjem UV spektra, valne duljine manje od 387 nm. Razne metode modifikacije TiO₂ razvijene su u svrhu poticanja aktivnosti i u području valnih duljina sunčevog zračenja. Danas su postrojenja na sunčevu energiju nužni za ekonomičan pristup i sigurnost okoliša, stoga su TiO₂ katalizatori koji reagiraju na sunčevu svjetlost vrlo važni. Razvijen je niz metoda kao što su stvaranje kompozita titanijeva dioksida s plemenitim metalima, unošenje metala i nemetala u njegovu strukturu te poboljšanja raznim fizikalnim i kemijskim metodama. [31]

Taloženje metala

Većina fotokatalizatora sami imaju slabu katalitičku aktivnost, kako bi se ona poboljšala često su potrebni ko-katalizatori. Uloga ko-katalizatora u tom slučaju je odvajanje stvorenih parova elektron/šupljina. Obično se radi o taloženju metala kao što su platina, srebro, zlato i bakar na površinu fotokatalizatora u obliku nanočestica. [32] Ko-katalizatori povećavaju katalitičku aktivnost katalizatora, većina ih apsorbira proizvedene naboje fotokatalizatora i olakšavaju razdvajanje tih naboja. Razdvojeni naboji sudjeluju u željenim reakcijama, a na površini ko-katalizatora povećan je prijenos elektrona. Pod vidljivom svjetlošću, u strukturi istaloženog metala i TiO₂, elektroni na površini istaloženih metala su oni koji dovode do unaprjeđenja redoks reakcija na površini cijele strukture, što je i krajnji cilj. Također, na mjestu dodira istaloženog metala i TiO₂, neki elektroni su vezani i tako im se povećava životni vijek što posljedično dovodi do poboljšanja površinskih reakcija. [31]

Dopiranje

Dopiranje je jedna od osnovnih tehnika modificiranja svojstava materijala za poboljšanje njegove katalitičke aktivnosti. Osobine dopiranih poluvodiča su poboljšano razdvajanje naboja, vezanje istog, poboljšana apsorpcija svjetlosti te stvaranje i rekombinacija centara s drukčijim elementima, pozicijama i koncentracijama pri dopiranju. Kako bi se poboljšala apsorpcija svjetlosti, poželjno je smanjiti E_g što dovodi do proširenja područja i poboljšanja apsorpcije svjetlosti. Dodatno stvoreni elektroni zaslužni su za poboljšanu fotokatalitičku aktivnost, a obično nastaju manjkom kisika u strukturi, strukturnim nedostacima titanija te stvaranjem mostova između hidroksilnih skupina. [31]

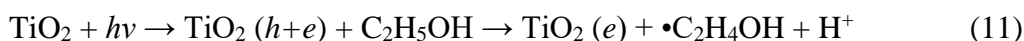
Dopiranje ugljikom i dušikom

Ugljik i dušik sve su važniji elementi za dopiranje zahvaljujući svojoj prihvatljivoj tržišnoj cijeni te izvrsnom smanjenju E_g što dovodi do iznimnih poboljšanja adsorpcijskih svojstava u području valnih duljina vidljivog spektra. Nemetali za dopiranje dokazano su učinkovitiji nego li većina metalnih iona zbog slabijeg formiranja rekombinacijskih centara. [23] Također, dopiranje ugljikom djelotvornije je od onog dušikom. Khan i sur. prvi su demonstrirali visoku fotokatalitičku aktivnost TiO_2 dopiranog ugljikom mjerenjem stupnja raspada vode na elementarni vodik i kisik, čime su dokazali viši stupanj učinkovitosti fotokatalize. [26] Chen i sur. usporedili su fotoraspad metilenskog modrila, bojila, u području valnih duljina vidljive svjetlosti pomoću TiO_2 dopiranog ugljikom (C- TiO_2), onog dopiranog dušikom (N- TiO_2) te dopiranog i ugljikom i dušikom (C-N- TiO_2), pripremljenih sol-gel metodom. Eksperimentom su dokazali najveće suženje E_g i posljedično najbolju fotokatalitičku aktivnost ima C-N- TiO_2 . [33]

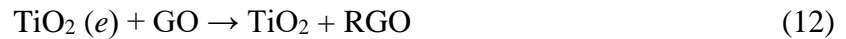
Nadalje, C-N- TiO_2 kompliciranije je sintetizirati nego N- TiO_2 stoga se danas sve manje upotrebljava. Iako je široko prihvaćeno da se dopiranjem anionima E_g sužava, vodeći do pomaka u valnim duljinama aktivnosti fotokatalizatora, puno je upitnika koja je točno uloga atoma ugljika te način i razmjer kojim oni smanjuju energiju E_g . Ova nesigurnost odnosi se na sve anione kojima se dopira, s dušikom kao danas najviše istraživanim. [34]

Dopiranje grafenom

U posljednjih par godina, iznimna pažnja posvećuje se istraživanju grafena kao materijala za dopiranje. Grafen je odličan prenositelj elektrona koji poboljšava generiranje fotopobuđenih elektrona na površinu TiO_2 . Velika specifična površina, čak oko $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ po listiću, i dvodimenzionalna planarna struktura grafena pokrivaju nedostatke TiO_2 za unaprjeđenje fotokatalitičke aktivnosti. Metode sinteze grafen- TiO_2 uključuju razne postupke kao što su fotokatalitička, kemijska i termička reakcija suspenzije ili tankog filma oksida grafena (GO) i TiO_2 . Ti kompoziti dokazano pospješuju razgradnju metilenskog modrila, benzena, bakterije *Escherichia coli* te oksidaciju vode. [23] Williams i sur. prvi su pokazali kako su GO nanolistići sposobni spojiti se sa česticama metalnih oksida kao što je TiO_2 te opstati u suspenziji s etanolom bez stvaranja agregata. Uz prisustvu etanola, šupljine u TiO_2 stvaraju etoksi radikale ostavljajući elektrone da se akumuliraju unutar TiO_2 čestica:



U suspenziji GO-TiO₂, ti elektroni reagiraju s GO listićima kako bi reducirali određene funkcionalne skupine da se stvori reducirani oksid grafena (RGO):



Većina elektrona iskorištena je za redukciju GO a ostatak, oko 16%, sačuvani su u RGO. Nakon fotokatalize, otapalo se može upariti a grafen-TiO₂ može se regenerirati kao prah te ponovno raspršiti u polarnim otapalima. [34]

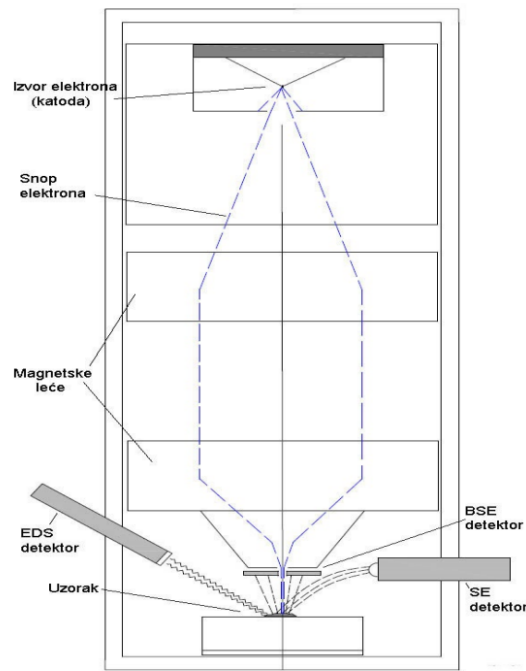
2.7. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Za potpuno razumijevanje primjene te provedbe reakcija pojedinim fotokatalizatorom, potrebno je provesti karakterizaciju istog. U nastavku će biti opisane danas najzastupljenije i najvažnije metode. Najučestalija tehnika određivanja morfologije površine čestica jest metoda pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Ta metoda, uz mikroanalizu dispergiranim X-zrakama, vrlo je korisna za proučavanje čestica i homogenosti u rasporedu titanija na nosaču. S druge strane, adsorpcijske i desorpcijske izoterme pogodne su za analizu porozne strukture čestica. Veličina kristala TiO₂ i njihova struktura određuje se i transmisijskim elektronskim mikroskopom. Spektroskopija fotoelektrona X-zrakama koristi se za određivanje elementarnog sastava, empirijske formule, kemijskog te elektronskog stanja komponente. [25]

Određivanje morfologije pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja (FESEM)

Pretražni elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscop*, SEM) daje vrlo precizne fotografije iznimno velikog uvećanja i visokog kontrasta. Slike se dobivaju pravilnim skeniranjem uzorka, odnosno pomicanjem snopa elektrona njegovom površinom, te se koriste za određivanje i proučavanje morfologije uzorka, a uz dodatne uređaje i za određivanje kemijskog sastava materijala. Dobivena fotografija dvodimenzionalna je te obično ne sadrži dodatne podatke vezane uz uzorak, osim onoga pri čemu je posebno obraćena pozornost pri fotografiranju. Kako bi se iz dvodimenzionalnih fotografija izvadili prostorni, odnosno trodimenzionalni, podaci potrebno je oprezno postupati s uzorkom te ga kasnije obraditi u digitalnom obliku. Ova metoda karakterizacije ne može se koristiti za velik broj specifičnih istraživanja, primjerice za istraživanja mehanizma nastajanja pukotina i ostalih fraktura u cementu i nizu ostalih materijala. Odbijeni odnosno izbijeni elektroni iz uzorka detektiraju se

jednim od tri vrste detektora vidljivih na Slici 18.; BSE, eng. *Back Scatter Detector*, SE, eng. *Secondary Electrons* ili EDS, eng. *Energy Dispersive Spectrometer*. [35]



Slika 18. Pretražni elektronski mikroskop. [35]

Često se koristi i pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja, Slika 19. (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscop*, FESEM) za istraživanje strukture materijala na nanometarskoj razini. Moguće je promatrati primjerice sintetičke polimere kao i slojeve katalizatora. FESEM je SEM, samo umjesto klasične katode koristi jaka polja za emisiju elektrona. Opremljen je s tri detektora; detektor sekundarnih elektrona za topografsku analizu površine uzorka, detektor povratno raspršenih elektrona za postizanje kontrasta između područja različitog kemijskog sastava i detektor X-zraka za kvantitativnu i kvalitativnu kemijsku analizu uzorka. [36]



Slika 19. Pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja. [36]

Određivanje specifične površine BET metodom

BET (Brunauer- Emmet- Teller) metoda danas je široko korištena metoda za određivanje specifične površine S u m^2g^{-1} različitih adsorbensa i katalizatora te se bazira na jednadžbi predloženoj 1938. godine:

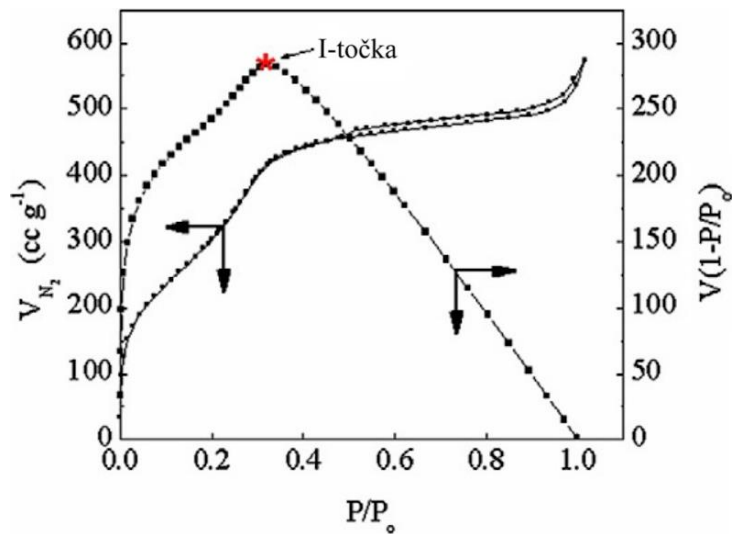
$$\frac{V}{V_m} = \frac{c \times \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 + (c-1) \times \left(\frac{p}{p_0}\right)\right) \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \quad (13)$$

gdje je V volumen plina adsorbiran pri tlaku p , V_m volumen plina koji tvori monosloj, p ravnotežni tlak, p_0 tlak adsorbata na temperaturi adsorpcije i c konstanta specifična za adsorbens-adsorbat par. Određivanje specifične površine provodi se procjenom volumena adsorbiranog V_m monosloja, a ako se koristi dušik (N_2), što je najčešće slučaj, tada specifična površina S (m^2g^{-1}) iznosi $4,356V_m$ (cm^3g^{-1}). Postavljena jednadžba nije linearna te ako se određuje V_m koristi se u linearnom obliku:

$$\frac{p}{V \times (p_0 - p)} = \frac{1}{c \times V_m} + \frac{(c-1) \times p}{c \times V_m \times p_0} \quad (14)$$

pa grafovi ove funkcije daju ravne linije pri rasponu niskih tlakova, obično pri vrijednostima p/p_0 između 0,05 i 0,25. N_2 adsorpcijske izoterme poroznih krutina dobivene su u obliku $V=f(p/p_0)$. Ako su podaci prikazani u obliku gornje jednadžbe, pokazuju identičnu točku inverzije ili infleksije (I-točka) koja točno odgovara monosloju volumena V_m . Na Slici 20.

prikazane su adsorpcijsko-desorpcijske izoterme kao i I-točka oblika $V(1-p/p_0)$ u usporedbi s p/p_0 . N_2 adsorpcijsko-desorpcijske izoterme $V=f(p/p_0)$ prikazane su radi usporedbe.



Slika 20. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme. [37]

Postoje dvije grupe adsorpcijskih izoterma, one s jednom I-točkom te one s dvije I-točke, dok one s više od dvije I-točke postoje u posebnim slučajevima. Ukoliko postoji jedinstvena I-točka, tada se taj trenutak inverzije odnosno infleksije može koristiti za određivanje specifične površine, pri čemu je potrebno znanje o BET jednadžbi. Također, druga derivacija funkcije označava minimum koji odgovara ispunjenju monosloja tijekom adsorpcije i može se koristiti za određivanje specifične površine bez ikakvog znanja o BET jednadžbi. U slučaju pojavljivanja dvije I-točke, čemu razlog leži u poroznosti materijala, prva I-točka pri niskom tlaku odgovara ispunjenju monosloja i koristi se za određivanje specifične površine dok druga I-točka pri visokom tlaku odgovara ispunjenju pora kondenzacijom N_2 . [37]

Strukturna karakterizacija TiO_2 /perlit fotokatalizatora

Hosseini i sur. morfologiju pripremljenih katalizatora i perlita određivali su pomoću Leo 440i pretražnog elektronskog mikroskopa, uz premazivanje raspršivanjem koristeći raspršivač premaza SC761. Kvaliteta premaza sa strukturalnog gledišta, bez obzira na to jesu li P25 kristali prošli kroz strukturne promjene, procijenjena je analizirajući uzorke difrakcije X-zraka (XRD) dobivenih koristeći Bruker D4 XRD analizator. Uzorci premazani na perlit morali su biti prevedeni u fini prah. Udio rutilne faze kristala u katalizatorima s nosačima može se izračunati prema intenzitetima pikova za rutilnu i anataznu fazu u XRD uzorcima kako slijedi:

$$X_R = \frac{\left(\frac{I_R}{I_A}\right) \times 0,79}{1 + \left(\frac{I_R}{I_A}\right) \times 0,79} \quad (15)$$

gdje je X_R masena frakcija rutilne faze u katalizatorima s nosačima, a I_A i I_R su intergirani intenziteti X-zraka refleksije od anataznog oblika pri $2\theta=25,4^\circ$ te refleksije rutilnog pri $2\theta=27,5^\circ$. Najučestalija veličina zrna (L) također se može procijeniti iz XRD podataka primjenjujući Scherrerovu formulu:

$$L = \frac{0,89 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

gdje je λ valna duljina X-zraka a β širina na pola maksimuma pika difrakcije. [29]

Wang i sur. proveli su karakterizaciju TiO_2 /perlita. Za strukturnu analizu kristala pripremljenih uzoraka proveli su XRD analizu na Bruker D8 ADVANCE X-ray difraktometru. Kako bi odredili specifičnu površinu, koristili su se N_2 adsorpcijsko-desorpcijskim izotermama za određivanje specifične površine i raspodjele veličina pora BET metodom. Morfologija sintetiziranih materijala promatrana je pretražnim elektronskim mikroskopom. Također za morfologiju, i kristalna svojstva, uzoraka korišten je visokorezolucijski transmisijski elektronski mikroskop. Infracrveni (IR) spektar snimljen je Fourierovom IR spektroskopijom, a za određivanje površinskih svojstava i sadržaj elemenata provedena su mjerenja fotoelektronskom spektroskopijom X-zrakama Thermo-VG Scientific ESCALAB 250 XPS sustavom. S druge strane, za karakterizaciju apsorpcije svjetlosti te određivanje iznosa E_g mjereni su spektri difuzne refleksije čestica u rasponu od 200 do 800 nm na UV-vis-NIR pretražnom spektroskopu opremljenom sa sfernom šupljinom s BaSO_4 kao referencom. Prah fotokatalizatora položen je na držač za uzorak u sfernoj šupljini za mjerenje reflektivnih svojstava. [38]

3. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je na osnovi dostupne literature dati pregled važnosti obrade otpadnih voda te približiti metode korištenja naprednih oksidacijskih procesa odnosno heterogene fotokatalize u procesu pročišćavanja. Iz provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

1. TiO_2 je široko dostupna, netoksična tvar, u obliku praha P25 ima veliku specifičnu površinu obzirom na volumen te je upravo zbog navedenih svojstava najčešće korišten fotokatalizator
2. kako bi se izbjegle poteškoće pri provedbi procesa te poboljšala njegova učinkovitost, preporučljivo je imobilizirati fotokatalizator na nosač pri čemu je sol-gel metoda imobilizacije najjeftinija i jednostavna tehnika bazirana na hidrolizi, kondenzaciji te sušenju
3. pH- vrijednost te prisutnost O_2 imaju izrazit utjecaj na stupanj fotokatalitičke razgradnje uz TiO_2
4. perlit je novootkriven nosač karakteriziran svojom dostupnošću i velikom poroznošću što ga čini potencijalnim široko upotrebljavanim nosačem u budućnosti
5. korištenjem TiO_2 /perlit kompozita dostižu se visoke vrijednosti fotokatalitičke razgradnje, posebice uz jači intenzitet izvora zračenja bio on prirodni ili umjetni
6. dopiranje ugljikom te grafenom pokazale su se kao najučinkovitije metode za poboljšanje aktivnosti TiO_2 fotokatalizatora u području vidljive svjetlosti
7. za određivanje specifične površine fotokatalizatora najpovoljnija za primjenu jest BET metoda, dok je za strukturnu karakterizaciju i kristalna svojstva pogodno koristiti elektronski mikroskop, XRD tehniku te spektroskopske metode

4. LITERATURA

- [1] Parsons, S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing, 2004., str. 5-30.
- [2] Salameh, E., Shteiwi, M., Al Raggad, M., Waste water treatment- Water Resources of Jordan. Springer, Cham, 2018., str. 87-110.
- [3] Briški, F., Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016., str. 77-107.
- [4] Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Tchobanoglous, G., Principles of Water Treatment. Wiley, 3rd ed., 2012., str. 170-172.
- [5] Kyzas, G. Z., Matis, K. A., Flotation in Water and Wastewater Treatment. Creative Commons Attribution. Basel, Switzerland, 2018., str. 1-2.
- [6] 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** (2012) 9050-9066.
- [7] Liu, S., Wernick, B., Nassichuk, M., Mitigation of Fisheries Impact From the Use and Disposal of Wood Residue in British Columbia and the Yukon, Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences, Vancouver, Canada, 1999., str. 67.
- [8] Cominellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., Mantzavinos, D., Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **83** (2008) 769-776.
- [9] Parsons, S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment, *Water Intelligence Online*, **4** (2015) 2-3.
- [10] Atkins, P., de Paula, J., Atkins' Physical Chemistry. 8th ed. W. H. Freeman and Company, New York, 2006., str. 216.
- [11] Li, T., Kasahara, T., He, J., Dettelbach, K. E., Sammis, G. M., Berlinguette, C. P., Photoelectrochemical oxidation of organic substrates in organic media. *Nature communications*, **8** (2017) 4.
- [12] Lin, S. H., Leu, H. G., Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water research*. **33** (1999) 1735-1741.

- [13] Lobo, V., Patil, A., Phatak, A., Chandra, N., Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health, Birla College, Kalyan, India, 2010., str. 118.
- [14] Ye, T., Ting, C., Shuilin, Z., Zhiming, S., Chunquan, L., Adsorptive and photocatalytic behaviour of PANI/ TiO₂/ metakaolin composites for the removal of xanthate from aqueous solution. *Minerals Engineering*, **171** (2021) 2-4.
- [15] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija- I. i II. dio. Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 435-442.
- [16] Sarma, H., Dominguez, D. C., Lee, W. Y., Emerging Contaminants in the Environment, Challenges and Sustainable Practices, *International Soil and Water Conservation Research*, TX, USA, **3** (2022) 57-65.
- [17] Colmenares, J. C., Xu, Y. J., Heterogeneous Photocatalysis, From Fundamentals to Green Applications, Springer, Berlin, 1995., str. 211-212.
- [18] Suresh, C. A., Rakshit, A., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Rajasthan, India, 2018., str. 57., 139., 360.
- [19] Byrne C., Subramanian G., Pillai S. C., Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6** (2017) 3536.
- [20] Patra D. (2018). *titanium dioxide*. Encyclopedia Britannica.
- [21] Saupe, G. B., Zhao, Y., Bang, J., Yesu, N. R., Carballo, G. A., Ordonez, R., Buphamala, T., Evaluation of a new porous titanium- niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal*, **81** (2005) 156-162.
- [22] Hariganesh, S., Rangabhashiyam, S., Disinfection By- products in Drinking Water. Detection and Treatment. University of Hyderabad, Hyderabad, India, 2020., str. 293-294.
- [23] 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** (2015) 1-29.
- [24] Doll, T. E., Frimmel, F. H., Development of Easy and Reproducible Immobilization Techniques Using TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Aquatic Pollutants, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **32** (2004) 201-213.

- [25] Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., Rashid, S. A., Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A: General*, **389** (2010) 1-8.
- [26] Hosseini, S. N., Borghei, S. M., Vossoughi, M., & Taghavinia, N., Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, **74** (2007) 53–62.
- [27] Alhaji, M. H., Sanoullah, K., Khan, A., Hamza, A., Muhammad, A., Ishola, M. S., Rigit, A. R. H., Bhawani, S. A., Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater- A review, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14** (2017) 2039-2052.
- [28] Mokhbi, Y., Korichi, M., Sidrouhou, H. M., Chaouche, K., Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂, *Energy Procedia*. University Kasdi Merbah, Ouargla, Alžir, **50** (2014) 559-566.
- [29] Etchebery, A., Etman, M., Fotouhi, B., Gautron, J., Sculfort, J. L., Lemasson, P., Diffusion length of minority carrier in n-type semiconductors: A photoelectrochemical determination in aqueous solvents. *Journal of Applied Physics*, **53** (1982) 8867-8873.
- [30] Walter, M. V., Ruger, M., Ragob, C., Steffens, G. C. M., Hollander, D. A., Paar, O., Maier, O. H., Jähnen-Dechent, W., Bosserhoff, A. K., Erli, H. J., *Biomaterials* **26** (2006) 2813.
- [31] Jeon, J. P., Kweon, D. H., Jang, B. J., Ju, M. J., Baek, J. B., Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Catalysts, *Advanced Sustainable Systems*, **4** (2020) 1-8.
- [32] Yang, J., Wang, D., Han, H., & Li, C. A. N., Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Accounts of chemical research*, **46** (2013) 1900-1909.
- [33] Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q., Yang, D., Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (2007) 2741.
- [34] Leary, R., Westwood, A., Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, University of Leeds, 2010., str. 747.

- [35] Karieva, S., Selskis, A., Ivanauskas, F., Šakirzanovas, S., Karieva, A., Scanning Electron Microscopy: Extrapolation of 3D Data from SEM Micrographs, *Materials Science*, **21** (2015) 640-642.
- [36] Ramadhansyah, P. J., *New Materials in Civil Engineering*, Butterworth-Heinemann, 2020., str. 493-527.
- [37] Ladavos, A. K., Katsoulidis, A. P., Iosifidis, A., Triantafyllidis, K. S., Pinnavaia, T. J., Pomonis, P. J., The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, **151** (2011) 126-133.
- [38] Wang, X., Wang, W., Zhang, J., Gu, Z., Zhou, L., Zhao, J., Synthesis, structural characterization and evaluation of floating B-N codoped TiO₂/expanded perlite composites with enhanced visible light photoactivity, *Applied surface science*, **7** (2015) 264-271.

ŽIVOTOPIS

Monika Papić [REDACTED] U istom gradu završila je OŠ Medvedgrad te X. Gimnaziju „Ivan Supek“. 2019. godine upisala je preddiplomski sveučilišni studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u rujnu 2021. godine na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za stereoselektivnu sintezu i biokatalizu.