

Razvoj naprednih fotokatalitičkih procesa za razgradnju aromatskih onečišćivala u vodi

Plavac, Bojan

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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:149:160278>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-03**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Bojan Plavac

**RAZVOJ NAPREDNIH FOTOKATALITIČKIH PROCESA
ZA RAZGRADNJU AROMATSKIH ONEČIŠĆIVALA U
VODI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Bojan Plavac

**DEVELOPMENT OF ADVANCED PHOTOCATALYTIC
PROCESSES FOR DEGRADATION OF AROMATIC
POLLUTANTS IN WATER**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

BOJAN PLAVAC

**RAZVOJ NAPREDNIH FOTOKATALITIČKIH PROCESA
ZA RAZGRADNJU AROMATSKIH ONEČIŠĆIVALA U
VODI**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Sanja Papić †
prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Zagreb, 2019



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

BOJAN PLAVAC

**DEVELOPMENT OF ADVANCED PHOTOCATALYTIC
PROCESSES FOR DEGRADATION OF AROMATIC
POLLUTANTS IN WATER**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
prof. Sanja Papić, PhD †
prof. Ana Iončarić Božić, PhD

Zagreb, 2019.

Bibliografska stranica

Bibliografski podaci:

- ❖ UDK: 628.3:547.52:544.526.5(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo
- ❖ Znanstvena grana: zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu
- ❖ Institucija: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju
- ❖ Voditelj rada: prof. dr.sc. Ana Lončarić Božić
- ❖ Broj stranica: 185
- ❖ Broj slika: 84
- ❖ Broj tablica: 26
- ❖ Broj priloga: 10
- ❖ Broj literaturnih referenci: 270
- ❖ Datum obrane: 4. listopada 2019
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 - ❖ prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
 - ❖ doc. dr. sc. Marin Kovačić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
 - ❖ prof. dr. sc. Lidija Ćurković, Fakultet strojarstva i brodogradnje

- ❖ Rad je pohranjen u:
Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;
Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 28. travnja 2014. godine, te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 8. srpnja 2014. godine.

Ova disertacija u okviru znanstvenog poslijediplomskog doktorskog studija Kemijsko inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu izrađena je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju FKIT-a pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanja Papić[†] i prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić.

Zahvale

Veliko hvala preminuloj mentorici prof. dr. sc. Sanja Papić na mentorstvu i stručnom vodstvu tijekom moga doktorskog studija.

Hvala mentorici prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić na nesebičnoj pomoći tijekom izrade završne faze doktorske disertacije.

Hvala izv. prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću i doc. dr. sc. Marinu Kovačiću na korisnim savjetima tijekom eksperimentalnog djela rada i izrade doktorske disertacije.

Hvala Dariji Juretić Perišić mag. ing. oecoling. na suradnji tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.

Hvala svim djelatnicima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na suradnji i pomoći.

Hvala mojim poslovnim kolegama Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, Službe za zdravstvenu ekologiju, Pavlu Jeliniću univ. mag. dr. med., dr.sc. Lei Pollak, Ivi Ladan, mag. san. ing., Tei Agić, mag. chem., Barbari Vučić, dipl. ing. cheming., Andrei Adanić Pajić mag. nutr., Branki Pošti san. ing., Maji Vidaković dipl. ing. preh. teh. na razumijevanju za potrebe mog doktorskog studija.

Hvala mojim bivšim poslovnim kolegama iz Ministarstva unutarnjih poslova, Ravnateljstvu policije, Stellanu Petriću, Lidiji Werhas, Tomislavu Emiliju Ivanušu, Nenadu Tuškancu i mentoru Zoranu Mamuziću na razumijevanju za potrebe mog doktorskog studija.

Hvala mojoj ženi Ani na velikom strpljenju i razumijevanju.

Hvala mom bratu Dejanu i Ivani Šavorić Vuk na brizi i podršci tijekom cijelog mog studija.

Hvala mom kumu Josipu Šimunoviću i prijatelju Daliboru Sertiću - Jeri koji su me svojom pozitivnom energijom uvijek bodrili na mom putu.

Hvala Nikoli Peterliću, Leonu i Gordanu Krajačiću.

Veliko hvala mojim roditeljima na svemu.

Sažetak

Najčešće korišteni poluvodič kao fotokatalizator za fotooksidaciju, u heterogenom fotokatalitičkom sustavu za razgradnju onečišćivala u vodi, koristi se titanijev dioksid TiO₂-P25. Razlog njegovog korištenja ogleda se u velikoj moći fotogeneriranja parova elektrona i šupljina, niskoj cijeni, velikoj aktivnosti i slično. Međutim, problem koji ograničava primjenu TiO₂ fotokatalizatora je apsorpcija zračenja valnih duljina većih od 400 nm, kao i problem uklanjanja suspenzije fotokatalizatora nakon završenog procesa fotokatalitičke oksidacije i njegova ponovna upotreba. Osim navedenoga, ne postoji jednostavan matematički model, koji opisuje heterogeni fotokatalitički proces, a da posjeduje konstantu brzine razgradnje organske tvari neovisnu o geometriji fotoreaktora. Navedeni model mogao bi se koristiti za uvećanje procesa.

Prema navedenom, u ovom radu istražen je heterogeni fotokatalitički proces u cilju pronalaženja rješenja za navedene probleme koji ograničavaju primjenu TiO₂ fotokatalizatora. Kao modelno onečišćivalo korištena je salicilna kiselina.

Istraživanje je pokazalo da se metodom redukcije srebra uz kitozan može sintetizirati srebrom dopirani fotokatalizator koji pri zračenju valnih duljina > 400 nm pokazuje fotokatalitičku aktivnost ($k_{vis} = 0,0037 \text{ min}^{-1}$), dok pri umjetnom sunčevom zračenju pokazuje 1,4 puta veću aktivnost od nedopiranog suspendiranog TiO₂-P25 pri istim uvjetima. Primjenom željezove soli moguće je poboljšati proces fotokatalize i provesti separaciju suspenzije fotokatalizatora koagulacijom (nakon 60 min uklonjeno 89,55 % TiO₂-P25), ako se željezova sol dodaje samo u svrhu koagulacije tada je separacija izraženija (nakon 60 min uklonjeno 95,05 % TiO₂-P25). Kitozan kao koagulant također pokazuje zadovoljavajuće rezultate uklanjanja suspenzije TiO₂-P25 (nakon 60 min uklonjeno > 95 % TiO₂-P25). Istraživanje je pokazalo kada je separacija TiO₂-P25 fotokatalizatora temeljena na koagulaciji, bilo željezovom soli ili kitozonom, nije moguće upotrijebiti istaloženi fotokatalizator u novom fotokatalitičkom ciklusu. Međutim, istraživanje je pokazalo da se imobilizacijom fotokatalizatora može riješiti problem ponovne upotrebe fotokatalizatora u novom ciklusu. Rezultati su pokazali da ne dolazi do pada aktivnosti kada se TiO₂ imobilizira na stijenu reaktora i primijeni u više ciklusa zargradnje salicilne kiseline. Istraživanje je provedeno na 6 ciklusa fotokatalize (1 ciklus trajao je 60 min). Konstanta brzine imobiliziranog fotokatalizatora na stijenci reaktora koja uzima u obzir masu fotokatalizatora ima 6,3 puta veću vrijednost od procesa s suspendiranim TiO₂-P25. Osim na staklenoj stijenci imobilizacija TiO₂ provedena je i na nosaču hidroksiapatita. Iako je aktivnost navedenog imobiliziranog fotokatalizatora pokazala jednaku aktivnost kao i suspendirani TiO₂-P25, zbog raspadanja nosača tijekom miješanja, pokazao se kao neučinkovit. Razvijen je matematički model za sustav s imobiliziranim TiO₂ na stijenci reaktora. Kinetički model uključuje

model emisije zračenja, te konstantu brzine neovisnu o geometriji reaktora koja opisuje razgradnju salicilne kiseline, 2,5-dihidroksibezojeve kiseline, 2,3-dihidroksibenzojeve kiseline i grupu spojeva koju čine katehol, resorcinol, hidrokinon, alifatske kiseline kao i ostali organski spojevi koji su, kao grupa organski nusprodukti, praćeni metodom ukupnog organskog ugljika.

Ključne riječi: heterogena fotokataliza, TiO₂-P25, dopirani TiO₂, imobilizacija, odvajanje, modeliranje, TiO₂, salicilna kiselina.

Abstract

Titanium dioxide TiO₂-P25 is the most commonly used semiconductor as photocatalyst for photooxidation, in the heterogeneous photocatalytic system for the degradation of pollutants in water. The reason for its use is reflected in the great power of photogeneration of pairs of electrons and cavities, low cost, high activity and similar. However, the problem limiting the application of TiO₂ photocatalyst is the absorption of radiation of wavelengths exceeding 400 nm, as well as the problem of removing the photocatalyst suspension after the photocatalytic oxidation process has been completed and its re-use. Apart from the above, there is no simple mathematical model describing a heterogeneous photocatalytic process which also possesses a rate constant of degradation of organic matter independent of the geometry of the photoreactor. The mentioned model could be used for scaling up process. Accordingly, in this paper, a heterogeneous photocatalytic process was investigated in order to find a solution to the stated problems which limit the application of TiO₂ photocatalyst. Salicylic acid was used as a model pollutant. The research showed that with the method of reduction of silver with chitosan the silver-doped photocatalyst can be synthesized, which exhibits photocatalytic activity ($k_{vis} = 0.0037 \text{ min}^{-1}$) under the radiation of wavelengths > 400 nm, while it exhibits 1.4 times higher activity under artificial solar radiation than undoped suspended TiO₂-P25 under the same conditions. By using iron salt it is possible to improve the photocatalysis process and to carry out the separation of the photocatalyst suspension by coagulation (after 60 min 89.55% TiO₂-P25 is removed), and if the iron salt is added for coagulation purposes only then the separation is more pronounced (after 95 min 95.05% TiO₂-P25 is removed). Chitosan as a coagulant also showed satisfactory results of the TiO₂-P25 suspension removal (after 60 min is removed > 95% TiO₂-P25). The research showed that when the separation of TiO₂-P25 photocatalyst is based on coagulation, whether iron salt or chitosan, it is not possible to use a precipitated photocatalyst in a new photocatalytic cycle. However, the research has shown that by photocatalyst immobilization can be solved the problem of reusing photocatalysts in a new cycle. The results showed that no decrease in activity occurs when TiO₂ is immobilized on the reactor wall and applied to multiple salicylic acid degradation cycles. The research was conducted on 6 cycles of photocatalysis (1 cycle lasted 60 min). The rate constant of the immobilized photocatalyst on the reactor wall considering the mass of the photocatalyst is 6.3 times higher than the process with suspended TiO₂-P25. In addition to the glass wall, TiO₂ immobilization was also carried out on a hydroxyapatite carrier. Although the activity of said immobilized photocatalyst showed the same activity as suspended TiO₂-P25, due to carrier decomposition during mixing, it proved to be ineffective. A mathematical model for a system with immobilized TiO₂ on a reactor

wall has been developed. The kinetic model includes a radiation emission model and a rate constant independent of the reactor geometry describing the degradation of salicylic acid, 2,5-dihydroxybenzoic acid, 2,3-dihydroxybenzoic acid and a group of compounds consisting of catechol, resorcinol, hydroquinone, aliphatic acids and other organic compounds which are, as a group organic by-products, followed by the total organic carbon method.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, TiO₂-P25, doped TiO₂, immobilization, separation, modeling, TiO₂, salicylic acid.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Uvod | 4 |
| 2. Teorijski dio | 6 |
| 2.1. Elektromagnetsko zračenje | 6 |
| 2.2. Fotolitički proces | 8 |
| 2.3. Poluvodič i fotokatalitički proces | 10 |
| 2.4. Primjena fotokatalize u obradi voda | 21 |
| 2.5. Aktivnost fotokatalizatora u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra | 27 |
| 2.6. Imobilizacija fotokatalizatora | 33 |
| 2.6.1. Utjecaj debljine sloja imobiliziranog fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju onečišćivala | 35 |
| 2.6.2. Metode imobilizacije fotokatalizatora | 36 |
| 2.7. Separacija fotokatalizatora | 39 |
| 2.7.1. Koagulacija koloida | 43 |
| 2.7.2. Flokulacija kitozana | 44 |
| 2.8. Matematičko modeliranje fotokatalitičkih procesa | 46 |
| 2.9. Salicilna kiselina u okolišu | 50 |
| 3. Metodika | 53 |
| 3.1. Svrha istraživanja | 53 |
| 3.2. Kemikalije | 59 |
| 3.3. Aparatura | 60 |
| 3.3.1. Fotoreaktori | 60 |
| 3.3.2. Izvori zračenja | 62 |
| 3.3.3. Analitički postupci | 63 |
| 3.4. Ispitivanje utjecaja radnih varijabli na razgradnju salicilne kiseline | 64 |
| 3.5. Istraživanje djelotvornosti srebrom dopiranog fotokatalizatora u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra | 66 |
| 3.6. Istraživanje ponovne uporabe fotokatalizatora pri razgradnji salicilne kiseline | 68 |
| 3.7. Karakterizacija fotokatalizatora | 75 |

| | |
|---|------------|
| 3.7.1. Kvalitativno i kvantitativno određivanje kristalnih faza u uzorcima rendgenskom difrakcijom..... | 75 |
| 3.7.2. Karakterizacija uzoraka pretražnom i transmisijom elektronskom mikroskopijom..... | 76 |
| 3.7.3. Karakterizacija uzoraka spektroskopskim metodama..... | 77 |
| 3.8. Matematičko modeliranje fotoreaktora..... | 77 |
| 3.8.1. Matematički model razgradnje salicilne kiseline za različite izvedbe fotoreaktor..... | 77 |
| 3.8.2. Matematički model reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora uz kinetiku neovisnu o geometriji reaktora | 79 |
| 4. Rezultati i rasprava | 87 |
| 4.1. Utjecaj radnih varijabli na razgradnju salicilne kiseline | 87 |
| 4.1.1. Utjecaj zračenja na razgradnju salicilne kiseline | 87 |
| 4.1.2. Utjecaj mase fotokatalizatora na fotokatalitički proces razgradnje..... | 94 |
| 4.1.3. Utjecaj kiselosti na fotokatalitički proces razgradnje salicilne kiseline..... | 95 |
| 4.2. Djelotvornosti srebrom dopiranih fotokatalizatora u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra.... | 98 |
| 4.2.1. Karakterizacija dopiranih fotokatalizatora..... | 98 |
| 4.2.2. Rezultati provedbe procesa fotokatalize | 106 |
| 4.3. Ponovna upotreba fotokatalizatora pri razgradnji salicilne kiseline..... | 109 |
| 4.3.1. Postupak izdvajanja fotokatalizatora koagulacijom i ponovna upotreba istog..... | 109 |
| 4.3.2. Ponovna upotreba fotokatalizatora temeljena na imobilizaciji fotokatalizatora | 126 |
| 4.4. Matematičko modeliranje fotoreaktora s imobiliziranim slojem..... | 142 |
| 4.4.1. Model emisije zračenja..... | 142 |
| 4.4.2. Kinetika i mehanizam razgradnje salicilne kiseline i njezinih sporednih produkta..... | 145 |
| 5. Zaključak..... | 151 |
| Literatura..... | 153 |
| Prilog..... | 179 |

1.Uvod

Povećana potrošnja vode, kao i nestašica izvora čiste vode zbog brzog razvoja industrije, rasta populacije te dugotrajnih suša, problemi su širom svijeta. Usvojene su različite strategije i rješenja kako bi se osigurali održivi resursi vode. U cilju smanjenja nestašica čiste vode neophodan je razvoj visoko učinkovitih i ekonomski prihvatljivih tehnologija obrade vode. To je dovelo do brzog razvoja na području naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), kao inovativnih tehnologija obrade vode čije je obilježje da različitim reakcijskim putevima nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali kao primarni oksidans za razgradnju postojećih organskih onečišćivala. Od naprednih oksidacijskih procesa posebno se učinkovitom pokazala heterogena fotokataliza s poluvodičima kao katalizatorima (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP i ZnS) pri razgradnji brojnih organskih spojeva postojećih na biološku obradu [1-5, 6]. Ovisno o procesnim uvjetima i značajkama otpadne vode, razgradnja se može provoditi do jednostavnijih, biološki razgradivih organskih produkata ili do anorganskih produkata, odnosno može se postići djelomična ili potpuna mineralizacija organskih onečišćivala u vodi. Zbog toga je razvoj fotokatalize i primjena na području zaštite okoliša u središtu pozornosti tijekom posljednjih godina. Fotokatalitički procesi s poluvodičima pokazali su velik potencijal kao ekonomski prihvatljive, prijateljske za okoliš i održive tehnologije obrade voda / otpadnih voda [7-11].

Od poluvodičkih fotokatalizatora najviše je istraživana i primjenjivana TiO_2 zbog visoke fotokatalitičke aktivnosti pod UV zračenjem, kemijske i termičke stabilnosti te dobrih mehaničkih svojstava, netoksičnosti i niske cijene [12-23]. Fotokatalitička svojstva TiO_2 temelje se na nastajanju fotogeneriranih šupljina (h^+) i elektrona (e^-) pri ozračivanju njegove površine UV svjetlom energije fotona koja je veća ili jednaka energiji zabranjene zone, E_g , TiO_2 . Širina zabranjene zone ovisi o kristalnom polimorfu; tako se primjerice za anatas uzima 3,2 eV, a za rutil 3,0 eV. Valna duljina svjetlosti odgovorna za aktivaciju TiO_2 manja je od 400 nm. Nakon apsorpcije kvanta zračenja, fotogenerirane šupljine u valentnoj vrpici migriraju do površine TiO_2 gdje reagiraju s adsorbiranim molekulama vode stvarajući hidroksilne radikale ($\bullet\text{OH}$). Fotogenerirane šupljine i hidroksilni radikali oksidiraju organske molekule (onečišćivala) adsorbirane na površini TiO_2 . Istodobno, elektroni u vodljivoj vrpici sudjeluju u procesu

redukcije te najčešće reagiraju s molekularnim kisikom pri čemu nastaju superoksidni anionski radikali ($O_2^{\cdot-}$).

Prednosti heterogene fotokatalize, poput mogućnosti provedbe pri sobnoj temperaturi i tlaku bez nastajanja sekundarnog otpada, mogućnosti primjene Sunčeva zračenja te niskih operativnih troškova, proširile su njezine moguće primjene u obradi vode. No, na tom području postoji nekoliko znanstvenih izazova. Problem koji predstavlja prepreku primjeni u industrijskoj praksi jest separacija i recikliranje TiO_2 ili drugih poluvodičkih heterogenih fotokatalizatora iz obrađene vode u suspenzijskom sustavu prije ispuštanja u okoliš. To može biti dugotrajan i skup proces, ukoliko se ne primijeni neko prihvatljivije rješenje. Tako je npr. u svrhu separacije moguće koristiti koagulaciju s $FeCl_3 \times 6H_2O$, posebice u slučaju kada dodatak željezove soli intenzivira fotokatalitički proces. Upotreba suspendiranog TiO_2 vrlo je djelotvorna zbog velike površine katalizatora dostupne za reakciju, ali u nekim reaktorskim sustavima ograničeno je iskorištenje UV-svjetla zbog raspršivanja svjetlosti na česticama katalizatora i efekta zaklanjanja (*shielding*). Spomenuti problem može se izbjeći imobilizacijom fotokatalizatora na prikladan nosač. Predložene su mnoge tehnike za imobilizaciju fotokatalizatora na različite čvrste nosače, kao što su staklo, silika gel, tekstil, nehrđajući čelik, polimerni materijali (polivinil-klorid, polivinil-acetat, polietilen, kitozan) te zeoliti. Međutim, ponekad dolazi do smanjenja djelotvornosti procesa zbog same metode imobilizacije i pojave difuzijskih ograničenja. Razvoj katalizatora sa širim područjem fotoaktivnosti i njegova integracija u fotokatalitički reaktorski sustav predstavljaju znanstvene izazove u području naprednih tehnologija obrade voda. Za postizanje zadovoljavajuće fotoaktivnosti TiO_2 u području Sunčeva zračenja osmišljena su različita rješenja, kao što je dopiranje TiO_2 organskim bojilima, najčešće ftalocijaninskim, prijelaznim metalima, plemenitim metalima (Ag, Ni, Cu, Cd, Pt) [24-27], metalnim ionima (Ag^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , V^{5+} , Zn^{2+}) i nemetalima (N, C, F, S) [28-30]. Dodatni izazov prilikom prenošenja s laboratorijskog na industrijsko mjerilo jest poznavanje utjecaja različitih radnih uvjeta (kao što su pH reakcijske smjese, koncentracija fotokatalizatora, intenzitet zračenja i sl.) na kinetiku procesa i ukupnu djelotvornost.

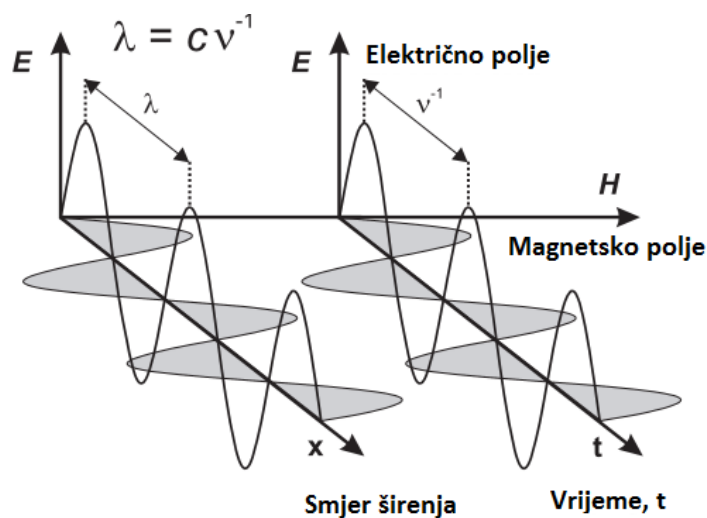
Kako bi se doprinijelo rješavanju problematike vezane uz praktičnu primjenu fotokatalitičkih procesa u obradi otpadnih voda, provedena su istraživanja koja obuhvaćaju; *i*) razvoj naprednog TiO_2 fotokatalitičkog procesa, *ii*) istraživanje problematike vezano uz uklanjanja fotokatalizatora

iz reakcije smjese i ponovne upotrebe istog, *iii*) sinteza TiO_2 fotokatalizatora koji obuhvaća primjenu većih valnih duljina ($> 300 \text{ nm}$) kao i *iv*) razvoj jednostavnog matematičkog modela koji bi olakšao problematiku uvećanja procesa. Kao modalno onečišćivalo odabrana je salicilna kiselina. Salicilna kiselina je aromatski spoj koji se u vodenom okolišu može pronaći s ostalim farmaceuticima (kofein, oksazepam, paracetamol, karbamazepin i slično), a kao takav ima negativan učinak na ljudsko zdravlje kao i na živi svijet u vodenom okolišu.

2. Teorijski dio

2.1. Elektromagnetsko zračenje

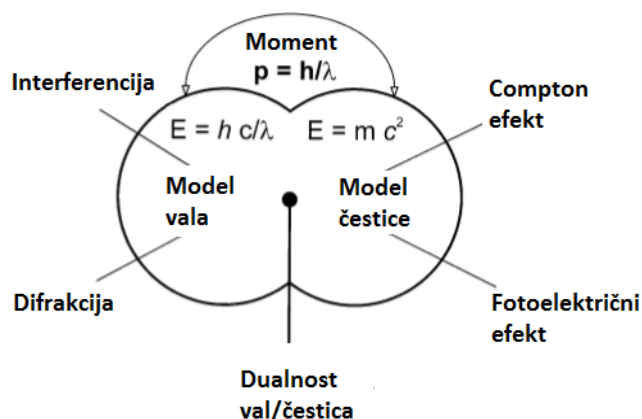
Energija koja se može prikazati titranjem električnog (E) i magnetskog (H) polja naziva se energija elektromagnetskog zračenja, gdje magnetsko i električno polje međusobno titraju u fazama prema slici (2.1.).



Slika 2.1. Shematski prikaz elektromagnetskog vala koji se širi prostorom ovisno o smjeru širenja (x) i vremenu (t)

Opisano titranje magnetskog i električnog polja koje se kreće kroz prostor naziva se elektromagnetskim valom. Elektromagnetski val, za razliku od zvučnih valova, širi se kroz prostor transverzalno te putuje konstantnom brzinom svjetla (c), a karakteriziraju ga frekvencija (ν) i valna duljina (λ) [31].

Elektromagnetski val, osim što pokazuje svojstva vala (difrakcija i interferencija), pokazuje i čestična svojstva. Dokaz čestične prirode elektromagnetskog zračenja potvrđuje se Comptonovim i fotoelektričnim efektom. Prema navedenoj dualnoj prirodi val/čestica, elektromagnetski val možemo smatrati i česticom, odnosno fotonom.



Slika 2.2. Shematski prikaz dualne prirode elektromagnetskog zračenja. Povezanost prirode vala i čestice prikazana je momentom h/λ .

Veza između vala i čestične prirode može se povezati De Broglievom jednačinom (2.1.-2.2.):

$$hc/\lambda = m c^2 \quad (2.1.)$$

$$h/\lambda = m c \quad (2.2.)$$

Lijeva strana jednačine (2.1.) odnosi se na energiju vala izraženu Planckovom jednačinom ($E_p = hv = hc/\lambda$), dok se desna strana jednačine (2.1.) odnosi na energiju čestice i prikazana je Einsteinovom jednačinom ($E_m = m c^2$). Izraz $m c$ iz jednačine (2.2.) predstavlja moment fotona koji je povezan s njegovom valnom duljinom (λ). Prema tome, svaki foton karakteriziran je valnom duljinom (λ) ili frekvencijom (ν) [31].

Prema dualnoj prirodi val/čestica, ponašanje elektromagnetskog zračenja može se smatrati česticom, odnosno fotonom, koji pravocrtno putuje kroz prostor brzinom svjetlosti (c). Svaki foton tijekom svog putovanja posjeduje točno određeni „paket“ energije (Q_i) koji je okarakteriziran frekvencijom i valnom duljinom.

Prema izrazu molarne Planckove konstante ($N h$) (2.3.) moguće je izračunati energiju zračenja jednog mola fotona. Jedinica za 1 mol fotona naziva se *einstein*.

$$Q_i/N = N h \nu = N h c/\lambda \quad (2.3.)$$

U tablici (P.1.) prikazan je dio elektromagnetskog spektra, kao i pripadni izvori zračenja karakteristični za primjenu u napredno oksidacijskim procesima.

2.2. Fotolitički proces

Energija koju nosi elektromagnetski val, odnosno foton, može se iskoristiti za pobuđivanje (ili ekscitaciju) elektrona u atomima i molekulama. Prema tome, foton se na neki način može smatrati i reaktantom. Pobuđeni elektroni u atomu ili molekuli prelaze iz osnovne energetske razine u pobuđenu višu energetska razinu [31].

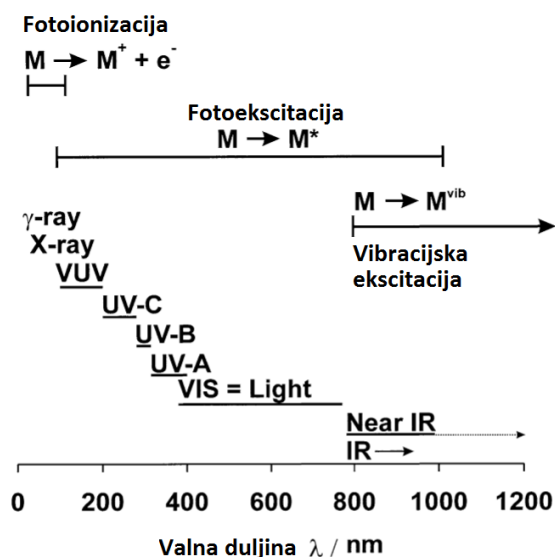
„Reakcija“ pobuđivanja, odnosno apsorpcija fotona, prvi je korak u fotokemijskim (fotofizičkim) procesima (slika 2.3.).

Kada se molekula nalazi u osnovnom stanju, tada je njezina elektronska konfiguracija karakterizirana nižom energetska razinom elektrona koji se nalaze u veznim orbitalama, dok se elektroni pobuđene molekule (Molekula*) nalaze u protuveznim molekulskim orbitalama. Proces apsorpcije fotona najbrži je poznati proces koji se odvija u prirodi. Vrijeme koje je potrebno za apsorpciju fotona iznosi reda veličine 10^{-15} s (unutar jedne femtosekunde). U pobuđenom stanju molekula se zadržava vrlo kratko (10^{-9} do 10^{-8} s), nakon čega se vraća u osnovno stanje; na taj način pobuđena molekula može osloboditi energiju putem fotofizičkih, fotokemijskih ili fotobioloških procesa.



Slika 2.3. Fotoekscitacija molekule apsorpcijom fotona

Energija fotona adekvatna za fotokemijsku pobudu organskih i anorganskih molekula kreće se u rasponu valnih duljina od 170 do 1000 nm [31]. Takav raspon valnih duljina može se podijeliti na 6 razina: vakuum-UV (VUV), UV-C, UV-B, UV-A, vidljivo područje – svjetlo (Vis) i NIR (slika 2.5.).



Slika 2.4. Klasifikacija elektromagnetskog zračenja u rasponu valnih duljina od ~ 0 do 1200 nm

Osim što su navedene razine značajne za područje valnih duljina dovoljne za fotokemijsko pobuđivanje molekula, na slici (2.3.) prikazane su i druge valne duljine čije energije fotona uzrokuju ionizaciju (veće energije fotona od 170 nm) te vibraciju molekula (niže energije fotona od spektra vidljivog zračenja).

Ionizirajuće zračenje koje čini duboko VUV zračenje, rendgen (X-zračenje) i γ -zračenje ima dovoljno veliku energiju fotona za ionizaciju atoma ili molekule. VUV zračenje apsorbira gotovo svaka molekula, uključujući vodu, CO_2 i O_2 . Međutim, VUV zračenje tijekom provođenja naprednih oksidacijskih procesa povezano je s činjenicom da se ono može apsorbirati s molekulama vode koja se nalazi u tekućoj ili plinskoj fazi. Takva apsorpcija uzrokuje homolitičko cijepanje molekule vode na vodikov atom i hidroksilni radikal [31].



Takav princip koristi se kod VUV oksidacijskih procesa prilikom oksidacije organskih tvari te se za tu svrhu kao izvor zračenja koristi deuterijska lampa s valnom duljinom od 172 nm. UV-C zračenje ima baktericidno djelovanje jer uzrokuje oksidativne promjene u genetskom materijalu stanice, uzrokujući smrt. VUV i UV-C zračenje ne može dospjeti na površinu Zemlje jer se vrlo učinkovito apsorbira od strane vode i ozona, u gornjim slojevima atmosfere, dok UV-A i UV-B zračenje uspijeva doći do Zemljine površine.

Energija fotona valnih duljina većih od 1000 nm preniska je da bi se mogli pobuditi elektroni iz osnovne energetske razine u višu. Prilikom apsorpcije elektromagnetskog vala iz područja valnih duljina infracrvenog spektra, molekula može prijeći jedino u vibracijsko pobuđeno stanje.

Za oksidacijske svrhe najčešće se koristi UV-C zračenje, iako se u literaturi može naći primjena i drugih UV zračenja. Ako se koristi UV-C zračenje, ono se najčešće provodi na valnoj duljini od 254 nm, što se postiže niskotlačnom živinom lampom [32].

Kada je riječ o fotolizi vode i primjeni UV zračenja, *Azrague i sur.* (2012) navode da voda apsorbira zračenje valnih duljina od 190 do 120 nm, što dovodi do fotolize vode [33, 34]. Kao posljedica hidrolize vode nastaju hidroksilni radikali i vodikovi radikali, a njihovo nastajanje može se prikazati sljedećom jednačbom:



Nastali radikali dalje sudjeluju u procesu razgradnje organske tvari. Kako bi se postigla opisana fotoliza vode, koristi se izvor zračenja koji emitira vakuum ultraljubičasta lampa (V-UV) [35-39]. Takve lampe, koje primjenjuju navedene valne duljine, intenzivno generiraju hidroksilne radikale koji imaju glavnu ulogu u razgradnji organskih tvari. Zbog takvog intenzivnog generiranja hidroksilnih radikala, prema autorima *Azrague i sur.* [33] nije potrebno dodavati katalizator ili dodatna sredstva za oksidaciju, kao što su, na primjer, O₃, H₂O₂ i slično.

2.3. Poluvodič i fotokatalitički proces

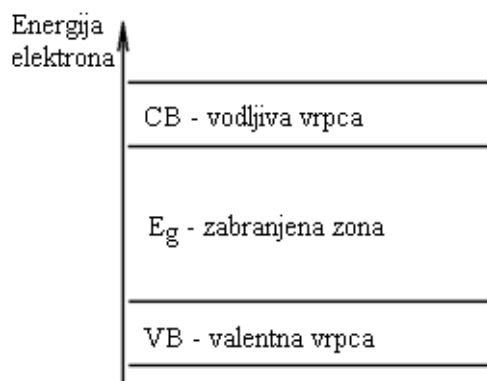
Apsorpcija UV/Vis zračenja u krutinama razlikuje se od apsorpcije UV/Vis zračenja u tekućim i plinskim fazama. Razliku u apsorpciji zračenja čine različiti fotofizički procesi koji se odvijaju u kristalnoj rešetki. Fotofizički procesi razlikuju se za vodiče, poluvodiče i izolatore [31]. Heterogeni fotokatalitički procesi bazirani su na primjeni poluvodiča (fotokatalizatora) u svrhu stvaranja visoko reaktivnih radikala koji za cilj imaju razgradnju organskih tvari (zagađivala).

Proces nastajanja hidroksilnih radikala ne pripisuje se samo procesu heterogene fotokatalize. Postoji čitav niz drugih kemijskih procesa koji mogu dovesti do stvaranja hidroksilnih radikala, a koji imaju svrhu oksidacije velikog broja organskih onečišćivala. Svi takvi procesi pripadaju

grupi naprednih oksidacijskih procesa (eng. *Advanced Oxidation Processes, AOPs*). Prema tome, AOP-i se mogu definirati kao procesi koji su bazirani na stvaranju hidroksilnih radikala, koji imaju ulogu jakih oksidansa u procesu oksidacije organskih onečišćivala u vodi i zraku [40, 41, 42, 43]. Napredni oksidacijski procesi uspješno se primjenjuju u obradi otpadnih voda, a posebno onih voda koje nisu pogodne za biološku obradu zbog svoje otpornosti prema biološkoj razgradnji ili zbog svoje toksičnosti [41, 40-50].

Heterogena fotokataliza, kao napredni oksidacijski proces, obećavajuća je tehnologija jer se takav proces provodi pri ambijentalnoj temperaturi i tlaku, ne zahtijeva primjenu skupih fotokatalizatora te može koristiti Sunčevo svjetlo za postizanje fotokatalitičkog procesa [20, 51, 52, 53]. Prema *Goslich i sur.* [54], sunčevo svjetlo koje dopiye na Zemlju, a koje se može primijeniti za heterogeni fotokatalitički proces temeljen na primjeni TiO_2 fotokatalizatora, daje približno 0,2 do 0,3 mol fotona $\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ u rasponu valnih duljina od 300 do 400 nm i fluks UV zračenja od 20 do 30 W m^{-2} . Prema navedenom, heterogeni fotokatalitički procesi puno su ekonomičniji ako koriste Sunčevo zračenje [52, 54-58].

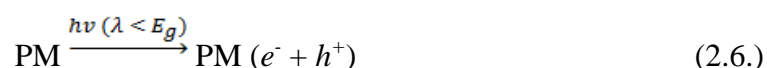
U poluvodičkoj fotokatalizi tvar koja apsorbira elektromagnetno zračenje jest poluvodički materijal. Elektronska struktura većine poluvodičkih materijala sastoji se od najviše zauzete vrpce ispunjene elektronima nazvane valentna vrpca (VB) i najniže nezauzete vrpce nazvane vodljiva vrpca (CB). Ove dvije vrpce odvojene su područjem koje se naziva zabranjena zona E_g ili energetske procjepom. Energija zabranjene zone čini razliku između valentne i vodljive vrpce (slika 2.5.).



Slika 2.5. Prikaz vodljive vrpce (CB), valentne vrpce (VB) i energetske procjepa (E_g) u poluvodičkom materijalu [31]

Ako se površina poluvodičkog materijala (PM) osvjetli energijom fotona, većom ili jednakom energiji zabranjene zone, tada će doći do nastajanja, odnosno fotogeneriranja parova elektron-šupljina, $e^- h^+$. Do fotogeneriranja parova dolazi uslijed prelaska elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpce [60-61].

Nastali fotogenerirani parovi elektron-šupljina mogu se rekombinirati uz oslobađanje topline ili se razdvojiti na površini poluvodičkog materijala, gdje imaju mogućnost reagiranja s adsorbiranim vrstama na površini poluvodiča [13, 14, 43, 44, 52, 59, 62-67]. Životni vijek fotogeneriranih parova elektron-šupljina vrlo je kratak, u rasponu od nanosekunde do milisekunde [68, 69]. Navedeni proces fotogeneriranja parova elektron-šupljina može se prikazati sljedećom fotokemijskom jednadžbom:

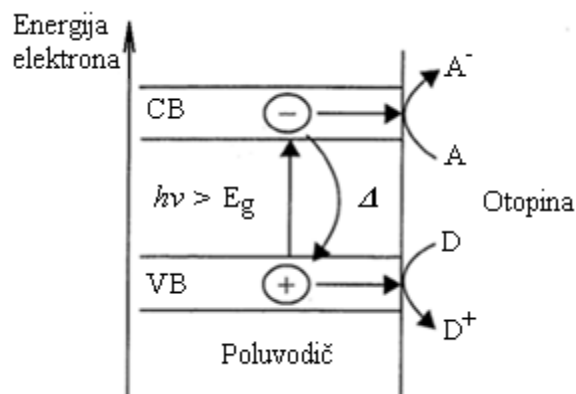


Rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina uobičajeno je ponašanje koje se odigrava na površini ili unutar poluvodičkog materijala.

Fotogenerirani elektroni koji dolaze do površine poluvodičkih čestica mogu reagirati posredno ili neposredno kroz površinske centre s adsorbiranim vrstama. Prema tome, ako postoji elektron donor D, adsorbiran na površini poluvodičkih čestica, tada fotogenerirane šupljine mogu s njim reagirati (posredno ili neposredno) kako bi stvorile oksidirani produkt, D^+ . Slično, ako postoji elektron akceptor A prisutan na površini, tada fotogenerirani CB elektroni mogu s njim reagirati (posredno ili neposredno) generirajući reducirani produkt, A^- . U takvoj situaciji, cjelokupna reakcija može biti napisana na sljedeći način:



Navedene redoks reakcije, između parova elektron-šupljina i ostalih molekula, moguće su zbog toga što je šupljina valentne vrpce jaki oksidans (+1 do +3,5 eV vs. SVE, ovisno o vrsti poluvodiča i pH), a pobuđeni elektroni vodljive vrpce jaki su reducensi (-0,5 do +1,5 eV SHE – standardna vodikova elektroda) [70]. Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize u energetsom dijagramu s različitim procesima uključenima u reakciju (2.8) prikazani su na slici (2.6.).



Slika 2.6. Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize u energetskeg dijagramu

Prema reakciji (2.7.) poluvodič djeluje kao fotosenzibilizator, ali se češće navodi kao fotokatalizator; to znači da nakon apsorpcije zračenja veće ili jednake energije od energije zabranjene zone može promicati termodinamički moguće reakcije bez bilo kakvih promjena na sebi [15, 71]. Dakle, fotokatalizator je tvar koja nakon adsorpcije kvanta svjetlosti u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti, a sam se fotokatalizator regenerira nakon svakog ciklusa [72].

Proces prijenosa elektrona učinkovitiji je ako su molekule iz otopine adsorbirane na površini fotokatalizatora (slika 2.7.). Također se može zaključiti da, ukoliko je energija zabranjene zone veća, potrebno je koristiti kraću valnu duljinu zračenja čija bi energija bila dovoljna za navedenu djelotvornost, odnosno stvaranje parova elektron-šupljina. Tako, na primjer, energija zabranjene zone za TiO_2 fotokatalizator iznosi 3,2 eV za anatas i 3,0 eV za rutil. Kako bi došlo do stvaranja parova elektron-šupljina potrebno je primijeniti zračenje valne duljine $\lambda < 400$ nm, što odgovara ultraljubičastom spektru elektromagnetnog zračenja [28].

Navedeni fotokatalitički proces ne primjenjuje se samo u vodenim otopinama. Takvi procesi mogu se koristiti i u plinskim fazama, kao što je primjer pročišćavanja voda ili zraka [15, 73, 74].

Velik broj poluvodiča testiran je kao fotokatalizator u procesima heterogene fotokatalize. Međutim, titanijev (IV) oksid općenito, a posebno u formi anatasu, pokazuje najbolje rezultate kod primjene u fotokatalitičkim procesima [75-88], dok TiO_2 fotokatalizator u obliku Degussa P-25 pokazuje najbolju fotoaktivnost.

Značajke fotokatalizatora TiO₂ P-25 Degussa dane su u tablici (2.1.).

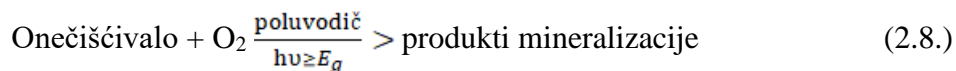
Tablica 2.1. Usporedba fizičkih svojstava TiO₂ P-25 i TiO₂ UV100 [64]:

| Svojstvo | Degussa TiO ₂ P-25 | Hombikat TiO ₂ UV100 |
|---|-------------------------------|---------------------------------|
| Sastav/ % | 80 % anatas, 20 % rutil | 100 % anatas |
| Gustoća / g cm ⁻³ | 3,8 | 3,9 |
| BET površina / m ² g ⁻¹ | 55 | > 250 |
| Prosječna veličina čestice /nm | 30 | < 10 |
| Poroznost | Nanopore | Mezopore (5,6 nm) |

Razlog zbog kojeg se najviše primjenjuje fotokatalizator TiO₂ nalazi se u visokoj oksidacijskoj moći fotogeneriranih šupljina, niskoj cijeni i dostupnosti, visokoj stabilnosti, velikoj aktivnosti, netopljivosti u vodi, otpornosti na koroziju, niskoj toksičnosti, dobroj prihvatljivosti za okoliš te u biološkoj i kemijskoj inertnosti [12, 14-23]. U posljednjih 30 godina proveden je velik broj istraživanja koji je posvećen TiO₂ fotokatalizatoru [62, 73, 74]. Istraživanja su provedena na području dopiranja TiO₂ raznim metalima i prijelaznim metalima, na poboljšanju učinkovitosti uz primjenu eksterne energije sustava, poput mikrovalova ili ultrazvuka, te na imobilizaciji TiO₂ na nosačima (aktivni ugljen, staklo, plastika, pijesak, glina i slično) [18, 89, 90-93]. Dokazano je da TiO₂ u obliku nanočestica posjeduje veliku specifičnu površinu i time može unaprijediti fotokatalitičku efikasnost [13, 94].

Heterogeni fotokatalitički procesi obrade voda imaju određene nedostatke, a ti nedostaci su: problem separacije fotokatalizatora iz vode nakon procesa i problem apsorpcije valnih duljina elektromagnetskog zračenja većih od 400 nm za TiO₂ [12, 15, 17, 61, 95]. Naime, TiO₂ fotokatalizator nije u mogućnosti iskoristiti puni spektar Sunčeva zračenja jer samo mali dio UV zračenja (oko 5 %) nalazi se u Sunčevu spektru [23, 69, 71, 96-99]. Osim navedena dva problema separacije TiO₂ fotokatalizatora i apsorpcije svjetla u vidljivom području, prepreka široj upotrebi fotokatalize jest rekombinacija parova elektrona i šupljina [20].

U primjeni poluvodičkih fotokatalizatora kod pročišćavanja voda, elektron akceptor A jest otopljeni kisik (elementarni), a elektron donor jest onečišćivalo. Pod ovakvim okolnostima, cjelokupni proces fotokatalize može se opisati sljedećom jednadžbom (2.8.):

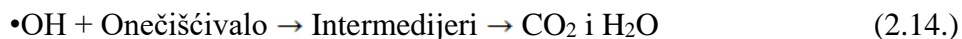


Osim što kisik (ili u nekim procesima vodikov peroksid) ima ulogu elektron akceptora, on također sprječava rekombinacije parova elektron-šupljina [100, 101]. Ta se reakcija može prikazati jednadžbom (2.10.) [59]. Međutim, i reakcija (2.11.) također doprinosi sprječavanju rekombinacije parova elektron-šupljina [31].

Kod fotokatalitičkog procesa oksidacije organskih onečišćivala, oksidacija se može provoditi prema dva mehanizma. Organsko onečišćenje može se oksidirati direktno preko šupljine (jednadžba 2.12.) ili indirektno preko hidroksil radikala (jednadžba 2.14.) koji nastaju reakcijom otapala (vode) i šupljine (jednadžba 2.11.) [51, 52, 59, 102].



Međutim, hidroksilni radikali nisu jedini radikali koji nastaju pri provedbi procesa poluvodičke fotokatalize [41]. Postoji čitav niz drugih radikala koji nastaju u lančanom procesu razgradnje neke organske tvari. Međutim, hidroksilni radikal ima daleko najveći oksidacijski učinak zbog svoje visoke reaktivnosti i neselektivnosti [44, 45, 103, 104]. Kod indirektno reakcije oksidacije, zbog velike molarne koncentracije vode ($55,5 \text{ mol dm}^{-3}$) također dolazi i do reakcije između pozitivno nabijene šupljine i adsorbirane molekule vode [52]. Kod takve reakcije nastaju hidroksilni radikali, čije se nastajanje može prikazati jednadžbom (2.13.) [44, 52, 62].



Općenito se može reći da se poluvodička fotokataliza bazira na stvaranju hidroksilnih radikala u vodenom mediju. Hidroksilni radikali vrlo su jaki neselektivni oksidansi koji su u mogućnosti oksidirati gotovo svaku organsku molekulu do krajnjeg produkta, kao što su CO_2 i H_2O [44, 105-109]. Nastali hidroksilni radikali, koji su jaki oksidansi, dalje reagiraju s adsorbiranim

onečišćivalom na površini fotokatalizatora, prema jednadžbi (2.14.) [44, 52, 110]. Napad $\bullet\text{OH}$ na organsku molekulu dovodi do stvaranja različitih vrsta nusprodukata, što ovisi o prirodi tvari. *Dolinova i sur.* [111] pokazuju da razgradnjom benzena nastaju spojevi kao što su fenol, hidrokinon, pirokatehol, resorcinol, benzen-1,2,3-triol, benzen-1,2,4-triol. Razgradnjom fenola, osim navedenih nusprodukata razgradnje benzena, nastaje još i benzokinon. Međutim, isti autori navode da oksidacijom alifatskih organskih spojeva nastaju alifatski alkoholi, kao, na primjer, oksidacija butana na butan-1-ol, butan-2-ol, butanon, butansku kiselinu [111]. Nastali nusprodukti dalje reagiraju s $\bullet\text{OH}$ radikalima do konačne mineralizacije [52]. Međutim, u nekim slučajevima ne dolazi do simultane reakcije šupljine s donorom, poput vode ili onečišćivala te fotogeneriranog elektrona s akceptorom (kisik, H_2O_2 i sl.). Naprotiv, u tim procesima dolazi do akumuliranja fotogeneriranih elektrona u vodljivoj vrpici koji za posljedicu uzrokuju rekombinaciju fotogeneriranih šupljina [52]. Iz navedenog jasno se vidi uloga kisika (ili npr. H_2O_2) u sprječavanju procesa rekombinacije.

Osim prirode fotokatalizatora, na brzinu fotokatalitičke razgradnje utječe i zračenje. *Freson i sur.* [112], koji su istraživali utjecaj fluksa zračenja i brzine fotokatalitičke razgradnje, zaključili su sljedeće: konstanta brzine razgradnje za razgradnju herbicida klorsulfurona povećava se od $0,074 \text{ min}^{-1}$ do $0,28 \text{ min}^{-1}$ kada se fluks zračenja poveća od $6,9 \text{ mW cm}^{-2}$ do $33,8 \text{ mW cm}^{-2}$ [52, 112]. Slično su pokazali i *Chen i sur.* [113] koji su ispitali utjecaj snage UV lampe na fotokatalitičku razgradnju insekticida dimetoata. Njihovo istraživanje pokazalo je da kod zračenja s lampom snage 500 W učinkovitost razgradnje polaznog spoja iznosi 80,15 %, a kod zračenja s lampom od 300 W fotorazgradnja je bila niža te je iznosila 37,07 %. Autori tu činjenicu objašnjavaju time što se povećanjem snage zračenja, odnosno povećanjem intenziteta svjetla, povećava i broj fotogeneriranih parova elektron-šupljina na površini fotokatalizatora TiO_2 , što za posljedicu ima bržu oksidaciju organskih onečišćivala [52, 113].

Kako bi se uspješno primijenio neki heterogeni fotokatalitički proces potrebno je istražiti ovisnost brzine fotokatalitičke razgradnje i početne koncentracije supstrata [52]. Istraživanje *Rabindaranathan i sur.* [114] u kojem se provodila fotokatalitička razgradnja fosfoamidona pokazala je da brzina razgradnje raste s porastom početne koncentracije od $1 \cdot 10^{-4}$ do $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Povećanom koncentracijom od $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, brzina razgradnje doseže svoj maksimum te je s daljnjim porastom početne koncentracije zapaženo smanjenje brzine

fotokatalitičke razgradnje [52, 114]. Slično navedenom eksperimentu pokazali su i ostali autori kod fotokatalitičke razgradnje herbicida triklorpira i daminozida, kod razgradnje insekticida karbofurana te kod razgradnje prirodnog biljnog hormona indol-3-octene kiseline i indol-3-butanske kiseline [115-117]. Autori *Pardeshi i Patil* [118] pokazali su da se stupanj fotokatalitičke razgradnje rezorcinola smanjuje sa 100 % na 43,8 % kada se početna koncentracija rezorcinola poveća sa 100 ppm na 300 ppm (istraživanje se provodilo uz ZnO fotokatalizator). U tablici (2.2.) prikazane su optimalne vrijednosti koncentracije za pojedine fotokatalitičke procese. Iz tablice (2.2.) i gornjih primjera, lako se da zaključiti da heterogena fotokataliza pokazuje najefikasnije rezultate pri malim koncentracijama onečišćivala u vodenim otopinama.

Tablica 2.2. Prikaz optimalnih vrijednosti početnih koncentracija onečišćivala [52, 119-124]:

| Onečišćivalo | Izvor svjetla | Fotokatalizator | Raspon vrijednosti, mmol dm ⁻³ | Optimalna vrijednost c_0 , mmol dm ⁻³ | Referenca |
|-------------------------|------------------|---------------------|---|--|-------------------------------|
| Fenol | Sunčevo zračenje | ZnO | 0,027-0,32 | 0,027 | <i>Pardeshi i Patil</i> [118] |
| 2,4-dinitrofenol | UV | ZnO | 0,05-0,09 | 0,09 | <i>Vora i sur.</i> [120] |
| Karbofuran | UV | TiO ₂ | 0,023-0,113 | 0,09 | Mahalakshmi i sur. (2007) |
| 2-klorfenol | UV | Co-TiO ₂ | 0,097-0,583 | 0,097 | <i>Barakat i sur.</i> [122] |
| Rezorcinol | Sunčevo zračenje | ZnO | 0,05-0,272 | 0,05 | <i>Pardeshi i Patil</i> [118] |
| Bentazon | UV | TiO ₂ | 0,02-0,062 | 0,02 | <i>Pourata i sur.</i> [124] |

Slično kao i kod utjecaja početne koncentracije nekog onečišćivala, u heterogenom fotokatalitičkom procesu koncentracija fotokatalizatora također ima utjecaj na brzinu fotokatalitičke razgradnje. Brojna istraživanja pokazala su da početna brzina fotokatalitičke razgradnje raste s porastom koncentracije krutog fotokatalizatora. Takav porast brzine reakcije pripisuje se povećanju broja aktivnih mjesta na česticama fotokatalizatora. Nakon povećanja koncentracije fotokatalizatora do određene koncentracije u nekoj otopini dolazi do učinka raspršivanja svjetla od čestice fotokatalizatora, a to za posljedicu ima smanjenje brzine fotokatalitičke razgradnje [52].

U takvim slučajevima, kod velike koncentracije fotokatalizatora, suspenzija fotokatalizatora u nekoj otopini nije ravnomjerno obasjana [52]. Osim raspršivanja svjetla od čestice

fotokatalizatora, isti učinak ima aglomeracija čestica pri većim koncentracijama fotokatalizatora. Zbog navedene aglomeracije dolazi do smanjenja površine fotokatalizatora na kojoj dolazi do apsorpcije svjetla, a to za posljedicu ima smanjenje brzine fotokatalitičke razgradnje [52]. Prema navedenom, potrebno je naći optimalnu koncentraciju fotokatalizatora kako bi se izbjegli nepoželjni učinci u otopini i maksimalno iskoristila efikasnost procesa. *Garcia i Takashimi* (2003) istražili su optimalnu koncentraciju TiO₂ fotokatalizatora u razgradnji herbicida imidazolinona (eng. *imazequin* ili *imidazolinone*). Tijekom istraživanja utvrdili su da je optimalna masena koncentracija fotokatalizatora za fotokatalitičku razgradnju 3 g dm⁻³. Utvrđeno je da brzina razgradnje raste s porastom koncentracije fotokatalizatora do koncentracije 3 g dm⁻³, a daljnjim dodavanjem katalizatora nije zabilježeno povećanje brzine razgradnje [52, 125]. Slične rezultate pokazali su autori kod heterogene fotokatalize herbicida atrazina, fotorazgradnje 4-nitrofenola te kod fotorazgradnje 2-klorfenola [126-128].

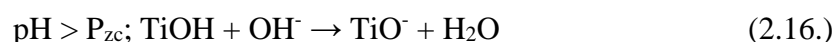
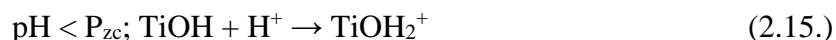
U tablici (2.3.) prikazane su ostale vrijednosti optimalne koncentracije fotokatalizatora za različita onečišćivala.

Tablica 2.3. Prikaz optimalnih koncentracija fotokatalizatora u navedenim heterogenim fotokatalitičkim procesima [52, 116, 119, 129, 130, 131]:

| Onečišćivalo | Izvor svjetla | Fotokatalizator | Raspon vrijednosti konc. Fotokat, g dm ⁻³ | Optimalna konc. fotokat., mmol dm ⁻³ | Referenca |
|-------------------------|---------------|------------------------------------|--|---|----------------------------------|
| 2,4,5-TCPAA | UV | TiO ₂ | 0,5-5,00 | 3 | <i>Singh i sur.</i> [129] |
| Fenol | UV/Sun | Fe ³⁺ -TiO ₂ | 0,4-1,0 | 0,5 | <i>Nahar i sur.</i> [130] |
| Beta-cipermetrin | UV | RuO ₂ -TiO ₂ | 2,0-6,0 | 5 | <i>Yao i sur.</i> [131] |
| Karbofuran | UV | TiO ₂ | 0,025-0,125 | 0,1 | <i>Mahalakshimi i sur.</i> [116] |
| Rezorcinol | Sun | TiO ₂ | 0,5-3,5 | 2,5 | <i>Pardeshi i Patil</i> [118] |

Važnu ulogu u fotokatalitičkoj razgradnji organskih tvari ima pH medija [52, 59, 65, 84, 132-134]. Takav utjecaj može se objasniti na sljedeći način. U heterogenim fotokatalitičkim procesima pH utječe na stvaranje naboja na površini čestica fotokatalizatora [52, 115, 135-137]. Ako se radi o TiO₂-P25 fotokatalizatoru, njegova površina postaje pozitivno nabijena ako se nalazi u otopini koja sadrži pH < 6,25, a negativno nabijena pri pH > 6,25 [52, 138]. Navedena

točka koja označava pH vrijednost iznad koje se površina fotokatalizatora prekriva negativnim nabojem te ispod koje se površina fotokatalizatora prekriva pozitivnim nabojem zove se točka nultog naboja (eng. *point of zero charge*, P_{zc}) [64, 65, 52, 132, 139-143]. Mehanizam nastajanja naboja na površini TiO_2 fotokatalizatora može se prikazati sljedećim izrazima:



Iz jednadžbi (2.15.) i (2.16.) vidljivo je da se radi o protoniranoj ($TiOH_2^+$) ili deprotoniranoj (TiO^-) površini TiO_2 fotokatalizatora, kada je pH medija manji ili veći od 6,25 [52, 59]. Osim što pH ima velik utjecaj na naboj heterogenog fotokatalizatora, on također utječe i na ionski oblik organskih molekula (onečišćivala) [52]. Ionizirani oblik u kojem će se neka molekula naći ovisi o pK_a vrijednosti organske tvari koja se nalazi u nekoj otopini određene pH vrijednosti. Henderson-Hasselbalch jednadžba (2.17.)

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2.17.)$$

koja opisuje kemijsku jednadžbu



prikazuje prisutnost ionskih vrsta u otopini pri određenoj pH vrijednosti. Izraz A^- (2.18.) predstavlja neku disociranu organsku molekulu, a HA nedisociranu. Kad je pH vrijednost jednaka pK_a vrijednosti tada su u otopini jednako zastupljeni disocirani i nedisocirani oblici molekule (vidjeti izraz 2.17.). Ako je pH otopine viši od pK_a vrijednosti nekog organskog spoja (onečišćivala), tada u sustavu prevladavaju organski anioni, a ako je pH niži, tada u sustavu prevladavaju neutralne organske molekule [52]. Ako se negativno nabijena molekula, anion, nađe u otopini koja sadrži TiO_2 fotokatalizator čija je površina protonizirana (pozitivnog naboja), tada dolazi do elektrostatskog privlačenja molekule aniona na površinu TiO_2 fotokatalizatora. Zbog jačeg privlačenja dolazi do veće adsorpcije molekula na površini fotokatalizatora, što znači da dolazi do veće brzine fotokatalitičke reakcije.

Uzimajući u obzir prethodno navedeno, autori koji istražuju reakcijski mehanizam fotokatalitičke razgradnje 2,4-dinitrofenola (2,4-DNF) u vodenoj otopini s TiO_2 fotokatalizatorom navode da se

negativno nabijeni 2,4-DNF brzo adsorbira na pozitivnu površinu TiO₂ fotokatalizatora [132, 139]. Isti autori navode da se u kiselom mediju dobivaju optimalni rezultati tijekom razgradnje 2,4-DNF [132]. Kod jakih alkalnih uvjeta dolazi do pojave dvaju učinaka koji imaju negativan utjecaj na brzinu kemijske reakcije fotorazgradnje. Prvi učinak autori objašnjavaju time da se zbog razgradnje 2,4-DNF kao krajnji produkt stvara CO₂ koji u alkalnom mediju prelazi u anionski oblik (CO₃²⁻). Tako nastali karbonatni ion reagira s hidroksilnim radikalima i stvara karbonat radikal anion (•CO₃²⁻) koji ima znatno manju reaktivnost od hidroksilnih radikala, čime se usporava brzina reakcije razgradnje [132, 144]. Drugi učinak autori objašnjavaju time što je kod jakih alkalnih uvjeta površina TiO₂ i molekula 2,4-DNF negativno nabijena, a to dovodi do međusobnog elektrostatskog odbijanja, što za posljedicu ima manju adsorpciju 2,4-DNF na površini TiO₂, a time i manju brzinu razgradnje. Prema navedenom istraživanju, maksimalna brzina fotokatalitičke razgradnje 2,4-DNF nalazi se pri pH 5,5.

Trend opadanja brzine kemijske reakcije pri višim pH vrijednostima pokazalo je istraživanje fotorazgradnje imidazolinona, što potvrđuju i ostali autori [52, 134]. Međutim, autori u navedenim istraživanjima donijeli su sljedeći zaključak. Pri većim pH vrijednostima OH⁻ ion i negativno nabijena površina fotokatalizatora elektrostatski se odbijaju, što za posljedicu ima smanjenje brzine fotokatalitičke razgradnje [52, 134]. Do takvog smanjenja brzine kemijske reakcije dolazi jer na površini fotokatalizatora nije moguća adsorpcija hidroksilnog iona (2.19.), a time daljnja reakcija (2.20.) koja dovodi do nastajanja hidroksilnog radikala [64]:



S druge strane, autori *Ahmad i sur.* [52] navode da se u nekom heterogenom fotokatalitičkom procesu pri kiselim uvjetima kao glavni oksidansi smatraju fotogenerirane šupljine, dok se pri neutralnim i višim pH vrijednostima glavnim oksidansima smatraju hidroksilni radikali [52, 88]. Navedena se činjenica potvrđuje time što je pri višim pH vrijednostima prisutno više hidroksilnih iona koji s fotogeneriranim šupljinama generiraju hidroksilne radikale te na taj način ubrzavaju kemijsku reakciju (2.20.) [52, 145]. Imajući na umu navedeno, autori *Wu i sur.* [149] pokazuju da se s porastom pH vrijednosti ubrzava razgradnja terbufosa. Autori podržavaju navedeni zaključak, tj. da se hidroksilni ioni prema jednadžbi (2.20.) pretvaraju u hidroksilne radikale

[146]. Do istog zaključka došli su i ostali autori, i to kod istraživanja fotokatalitičke razgradnje insekticida metamidofosa (eng. *methamidophos*) [52, 147] te kod istraživanja razgradnje insekticida karbofurana [52, 116].

Toor i sur. [84] proveli su istraživanje fotokatalitičke razgradnje bojila Direct Yellow 12. Rezultati istraživanja pokazali su da Langmuirova konstanta i konstanta brzine fotokatalitičke reakcije iz L-H modela opadaju (od 0,005 na 0,00034 dm³ mg⁻¹ i od 18,18 na 6,25 min⁻¹) s porastom pH vrijednosti od 4 do 11 [84]. *Xing i sur.* [148] istraživali su fotokatalitičku razgradnju 2,4-diklorfenola (2,4-DCP) s dopiranim N-TiO₂ fotokatalizatorom uz vidljivo zračenje. Tijekom navedenog istraživanja pronađena je optimalna pH vrijednost 5,87 [52, 148], a tijekom istraživanja fotokatalitičke razgradnje 4-klorfenola uz UV zračenje i dopirani fotokatalizator WO₃-TiO₂ utvrđena je optimalna pH vrijednost 4 [149]. Svaki heterogeno fotokatalitički proces ima svoje maksimalno djelovanje pri određenoj pH vrijednosti koju je potrebno eksperimentalno odrediti.

2.4. Primjena fotokatalize u obradi voda

Posebnost svih naprednih oksidacijskih procesa, pa tako i heterogeno fotokatalitičkih procesa, leži u činjenici da ti procesi mogu razgraditi vrlo stabilne organske spojeve [52, 84]. Takvi procesi pokazuju vrlo veliku pouzdanost pri razgradnji toksičnih i biološki nerazgradivih spojeva niskih koncentracija u otpadnoj vodi [150, 151, 152-158]. Međutim, ovdje treba odmah istaknuti da za provedbu potpune razgradnje (mineralizacije) neke organske tvari, heterogeno fotokatalitički procesi u velikom broju slučajeva ne pokazuju veliku ekonomsku isplativost [12, 159].

Kako bi se reducirao navedeni problem, poseže se za kombiniranjem procesa heterogene fotokatalize s klasičnim biološkim procesom za pročišćavanje voda. Općenito važi da otpadna voda, koja sadrži teško razgradive spojeve (ili toksične), prvo mora proći tretman napredne oksidacije kako bi se takvi spojevi razgradili na nusprodukte koji su lako razgradivi. Rezultatom razgradnje dobivaju se nusprodukti iz procesa napredne oksidacije koji mogu biti pogodni za biološku obradu [51, 52]. U nastavku teksta prikazat će se primjena heterogenog fotokatalitičkog

procesa u uklanjanju vrlo toksičnih i biološki nerazgradivih tvari koje se ne mogu ukloniti klasičnim biološkim sustavom za pročišćavanje voda.

Poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i dibenzofurani (eng. *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs*) primjer su vrlo toksičnih spojeva [160-164]. Navedeni spojevi nastaju kao sporedni produkti kloriranja organskih spojeva u kemijsko industrijskim procesima, a osim toksičnosti karakterizira ih biološka i kemijska otpornost na razgradnju. Takvi su spojevi lipofilnog karaktera, što za posljedicu ima velik utjecaj na biomagnifikaciju u hranidbenom lancu [51, 160, 165]. Kraćim vremenom izlaganja, PCDD/Fs uzrokuje oštećenje jetre i nastanak klorakni, dok dugo izlaganje dovodi do problema koji su vezani uz endokrini, imunološki i neurološki razvoj [51, 166, 167]. Imajući na umu toksikologiju PCDD/Fs-a, može se zaključiti da se takve tvari ne mogu ukloniti klasičnom biološkom obradom te da one predstavljaju veliku opasnost za okoliš. Međutim, takvi biološki i kemijski otporni spojevi mogu se ukloniti u procesu heterogene fotokatalize [47, 48, 65,]. Autori *Muto i sur.* [168] u svom istraživanju predstavljaju rezultate fotokatalitičke razgradnje PCDD/Fs-a u vodenoj otopini acetonitrila. Tijekom istraživanja korišten je TiO₂ fotokatalizator u obliku filma. Dobiveni rezultati pokazuju da je tijekom zračenja od 24 h razgrađeno 70 % PCDD/Fs-a [168]. Također je od strane *Friesen i sur.* [196] te *Wu i Ng* [170] prikazano da PCDD/Fs koji sadrže nižu razinu atoma klora u svojoj strukturi pokazuju sporiju razgradnju od spojeva koji sadrže više atoma klora [51, 169, 170]. Konstanta brzine reakcije za takve spojeve kreće se u rasponu od 6,91 do 8,78 d⁻¹ prema kinetici prvog reda, a odnosi se na kinetiku reakcije koja sadrži nižu razinu klora u PCDD/Fs spojevima [51].

Choi i sur. [145] proučavali su fotokatalitičku razgradnju nekoliko srodnih PCDD/Fs-a na imobiliziranom TiO₂ filmu. Istraživanje se provodilo pod utjecajem UV i Sunčeva zračenja. Pod UV zračenjem, u odsutnosti TiO₂ filma, provedena je direktna fotoliza pri valnoj duljini $\lambda \approx 254$ nm. Rezultat fotolize pokazao je razgradnju početnog spoja 38,5 %. Pri istim uvjetima eksperimenta, autori navode da nije došlo do značajne razgradnje prilikom primjene zračenja valne duljine $\lambda > 300$ nm. Međutim, u prisutnosti fotokatalizatora, u obliku TiO₂ filma, fotokatalitička razgradnja rezultirala je konverzijom od 85 %. Kod eksperimenta direktne fotolize Sunčeva zračenja (bez fotokatalizatora) nije došlo do značajne razgradnje PCDD/Fs spoja, dok su rezultati kod primjene fotokatalizatora, pri istim uvjetima, pokazali istu

djelotvornost kao i kod eksperimenta s UV lampom. Tijekom istraživanja, razgradnja PCDD/Fs spoja opisana je kinetikom prvog reda [51, 145].

Autori *Wu i Ng* [170] istražuju fotokatalitičku razgradnju 1,2,3,6,7,8-HxCDD i OCDD uz primjenu ZnO i SnO₂ katalizatora. Kod navedenih istraživanja, brzina razgradnje navedenih spojeva bila je viša za procese fotokatalize nego za procese fotolize. [51, 170, 171, 172].

Zagađenje Zemlje uslijed korištenja farmaceutika ima štetno djelovanje na ljude i divlje životinje kroz upotrebu vode za piće. Praćenje i kontrola prisutnih farmaceutika u okolišu trenutno je problematična i neadekvatna.

Neke populacije divljih životinja ugrožene su uslijed djelovanja zaostalih farmaceutika u okolišu. Prema navedenom, razni farmaceutici pronađeni su u ribama i vidrama, ali još ne postoje adekvatna istraživanja njihovih utjecaja na sisavce i beskralježnjake.

Između 1990. i 2007. godine u EU je učetrostručena maloprodaja lijekova. Globalna potrošnja farmaceutika po stanovniku raste te postoje naznake za daljnjim rastom. Općenito, 30 do 90 % aktivnih sastojaka nakon uzimanja farmaceutika ulazi u okoliš prolazeći kroz uređaje za obradu otpadnih voda. Nepažljivo odlaganje lijekova također može dovesti do problema gomilanja farmaceutika u okolišu.

Postoje dva najznačajnija štetna djelovanja farmaceutika u okolišu. Kao primjer može se navesti smrt velikog broja lešinara u Aziji. Razlog smrti lešinara može se pripisati protuupalnim analgeticima koji su pronađeni u kravama. Drugo štetno djelovanje, kao posljedica farmaceutika, jest široko rasprostranjena feminizacija riba mužjaka uzrokovana izlaganjem sintetičkim estrogenom koji se koristi za liječenje problema menopauze. Postoji i mnogo drugih suptilnih negativnih učinaka koje su zabilježene kod životinja.

Životinje u vodenom ekosustavu izložene su niskim koncentracijama mnogih farmaceutika, a kako se mnoge rijeke i jezera koriste za ljudsku uporabu ili kao voda za navodnjavanje, farmaceutici imaju utjecaj i na ljudsko zdravlje. Prema navedenom, na umu se mora imati da mjere koje smanjuju izloženost divljih životinja farmaceuticima bit će od koristi i ljudima. Farmaceutici koji su prepoznati kao farmaceutici s negativnim potencijalnim učinkom na divlje životinje uključuju antibiotike, lijekove protiv karcinoma, antidepresive, antiparazitike, nesteroidne protuupalne lijekove, blokatore, regulatore lipida i oralne kontraceptive.

Ljudi se također izlažu farmaceuticima tijekom konzumacije pitke vode ili kroz farmaceuticima kontaminirani prehrambeni lanac. Ako su gnojiva onečišćena farmaceuticima, a koriste se za gnojenje usjeva, takvi usjevi iz tla mogu asimilirati razne farmaceutike te na taj način ući u prehranu ljudi. Lijekovi poput antibiotika, antiparazitici, antigljivični lijekovi te lijekovi protiv karcinoma smatraju se najproblematičnijima jer se njihovo djelovanje temelji na ubijanju organizama ili stanica. Također je zapaženo da antibiotici u okolišu doprinose povećanju problema rezistentnosti bakterija.

Neki se farmaceutici dugo zadržavaju u okolišu, dok su drugi zastupljeni zbog njihove široke upotrebe. Međutim, svi farmaceutici dizajnirani su da budu biološki aktivni i da uzrokuju specifične učinke u organizmu u malim koncentracijama.

Smanjeno odlaganje farmaceutika, kao i upotreba lijekova koji imaju manje štetan utjecaj na okoliš, dio su strategije zaštite okoliša. Međutim, postoje farmaceutici koji su neizbježni te se moraju koristiti u liječenju raznih bolesti. U takvom slučaju nužan je razvoj uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koji bi mogli ukloniti sporne farmaceutike te na taj način spriječiti njihov ulazak u vodeni ekosustav [173].

Antibiotici u okolišu predstavljaju poseban problem jer mogu uzrokovati antibiotsku otpornost, što za posljedicu ima smanjeni terapijski učinak kod liječenja bolesti antibioticima [88, 174-177]. Posljednjih nekoliko godina antibiotici se kontinuirano ispuštaju u vodeni okoliš. Iako se te tvari ispuštaju u malim koncentracijama, smatraju se onečišćivalima koji su naširoko rasprostranjeni u okolišu. Zbog svoje otpornosti, teško se uklanjaju konvencionalnim tehnikama za obradu voda [88]. U posljednje je vrijeme jako rasprostranjena upotreba antibiotika u medicinske i veterinarske svrhe (kreće se od 100 000 do 200 000 tona na godinu), a kao posljedica toga dolazi do porasta onečišćenja okoliša [88, 178]. Antibiotici se u okolišu mogu pronaći u nerazgrađenom i razgrađenom obliku te kao produkt metabolizma. Antibiotici ljudskog podrijetla u okoliš dolaze putem tjelesnih izlučevina (urina i fecesa) gdje ulaze u kanalizacijske otpadne vode. Takve otpadne vode putem kanalizacijskog sustava odlaze na uređaj za obradu otpadnih voda. Međutim, većina uređaja za obradu otpadnih voda nije dizajnirana za uklanjanje antibiotika, zbog čega dolazi do ulijevanja antibiotika u površinske vode [88, 178]. Iz površinskih voda antibiotici mogu prijeći u podzemne vode, a iz njih sustavom za obradu pitke

vode antibiotici ulaze u prehrambeni sastav čovjeka. Ako se mulj iz uređaja za obradu otpadnih voda koristi kao gnojivo, tada antibiotici na sličan način dospijevaju u ljudski organizam. Drugi način na koji antibiotici mogu dospjeti u okoliš jest nakon primjene istih u veterinarske svrhe [88].

Uobičajeno se antibiotici u okolišu u većim koncentracijama mogu detektirati kod efluenta koji nastaje u zdravstvenim ustanovama ($\mu\text{g dm}^{-3}$), a efluenti koji sadrže niže koncentracije antibiotika mogu se naći u otpadnim ($\mu\text{g dm}^{-3}$), površinskim, podzemnim i morskim vodama (ng dm^{-3}) [88, 179].

Spomenuto je da uređaji za obradu otpadnih i pitkih voda nisu dizajnirani za uklanjanje antibiotika [88, 178]. Prema tome, procesi heterogene fotokatalize pokazali su zadovoljavajuću učinkovitost u razgradnji antibiotika. Autori *Klauson i sur.* [180] proveli su dva eksperimenta razgradnje antibiotika polusintetskog derivata penicilina i amoksicilina (eng. *amoxicillin*). Jedan se eksperiment temeljio na fotokatalitičkoj razgradnji uz primjenu Sunčeva zračenja, a drugi je eksperiment kao izvor zračenja koristio umjetni izvor UV zračenja (365 nm), dok se u oba eksperimenta kao katalizator koristio TiO_2 dopiran ugljikom i željezom (0,1 do 0,7 g dm^{-3}). Rezultati su pokazali da se amoksicilin 3 puta brže razgrađuje pri uvjetima Sunčeva zračenja, a maksimalna fotokatalitička razgradnja postignuta je pri neutralnoj pH vrijednosti s 37 % dopiranog ugljika na TiO_2 fotokatalizatoru gdje se uklonilo 85 % početnog spoja [52, 117, 180]. Istraživanje *Elmola i Chaudhuri* [181] provodilo se u svrhu fotorazgradnje amoksicilina (104 mg dm^{-3}), penbritina (eng. *ampicillin*) (105 mg dm^{-3}) i kloksacilina (eng. *cloxacillin*) (103 mg dm^{-3}). Istraživanje se provodilo na fotokatalizatoru ZnO pri optimalnoj koncentraciji fotokatalizatora od 0,5 g dm^{-3} te pri optimalnoj pH vrijednosti od 11 i UV zračenju kod valne duljine 365 nm (snage 6 W). Eksperiment je trajao 180 minuta. Pri navedenim uvjetima u eksperimentu je postignuta kompletna razgradnja početnog spoja, dok su vrijednosti KPK i TOC pokazale uklanjanje od 23,9 % i 9,7 % [88, 181].

Autori *Auguglaro i sur.* [182] u svom istraživanju primjenjuju vezani heterogeni fotokatalitički proces i membransku tehnologiju kod uklanjanja antibiotika linkozamida (10-75 $\mu\text{mol dm}^{-3}$). U tom eksperimentu autori navode da je linkozamid uspješno oksidiran u fotokatalitičkom procesu te da se proces razgradnje može opisati kinetikom prvog reda. Uloga filtracije u navedenom procesu predstavlja separaciju primijenjenog suspendiranog TiO_2 fotokatalizatora (0,2 g dm^{-3})

[88, 182]. *Molinari i sur.* [183] proveli su istraživanje s vezanim procesom koji obuhvaća proces heterogene fotokatalitičke razgradnje i proces ultrafiltracije pri uklanjanju ofloksacina (eng. *ofloxacin*) ($5-10 \text{ mg dm}^{-3}$). Navedeni fotokatalitički proces koristio je TiO_2 fotokatalizator (1 g dm^{-3}) te UV zračenje snage 125 W . Rezultati istraživanja ukazuju na to da se kinetika fotokatalitičke razgradnje može opisati pseudo prvim redom te da je fotorazgradnjom uklonjeno 66% početnog spoja. Međutim, proces nanofiltracije u ovom istraživanju ima ulogu separacije fotokatalizatora iz pročišćenog efluenta nastalog u fotokatalitičkom procesu [88, 183].

Iz svega navedenog, čini se da heterogena fotokataliza nudi obećavajuće rješenje za vode niskog opterećenja, tj. niske koncentracije organskih tvari. Iako se heterogena poluvodička kataliza istražuje desetljećima te je objavljen velik broj radova na tu temu, ova se tehnologija nikad nije primijenila za obradu otpadnih/pitkih voda koje u svom sastavu sadrže antibiotike [88].

Kombinirani procesi koji koriste napredni oksidacijski tretman kao predtretman biološke obrade za cilj imaju u što kraćem vremenu ukloniti biorazgradivu tvar. Kod takvih procesa bitno je poznavati omjer BPK_5/KPK koji je vrlo važan za otpadne tvari koje se mogu razgrađivati biološkim putem. Industrijske vode koje približno imaju BPK_5/KPK vrijednost oko $0,5$ ili veću smatraju se biološki razgrađivima [184]. Cilj svakog procesa napredne oksidacije jest da što više poveća navedeni omjer uz što veću efikasnost i ekonomičnost.

Primjer procesa heterogene fotokatalize u predtretmanu opisan je u radu *Genc, Arslan i Can-Dogan* [184]. Navedeno je istraživanje pokazalo da se učinkovitost biološke razgradnje povećava ako se otpadna voda, čija se KPK vrijednost uglavnom odnosi na teško razgrađive produkte, tretira najprije fotokatalitičkim procesom ($\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) ili procesom mokre oksidacije, a zatim biološkim putem (predtretman). Rezultati su pokazali da se omjer BPK_5/KPK u predtretmanu povećava za $1,9$ puta ako se voda tretira fotokatalitičkim tretmanom, međutim ako se tretira procesom mokre oksidacije taj se omjer povećava $5,2$ puta [184]. Prilikom navedene usporedbe mora se uzeti u obzir da je proces mokre oksidacije veći potrošač energije, zbog rada na višim temperaturama i tlakovima, za razliku od fotokatalitičkog procesa koji se odvija pri sobnoj temperaturi i tlaku.

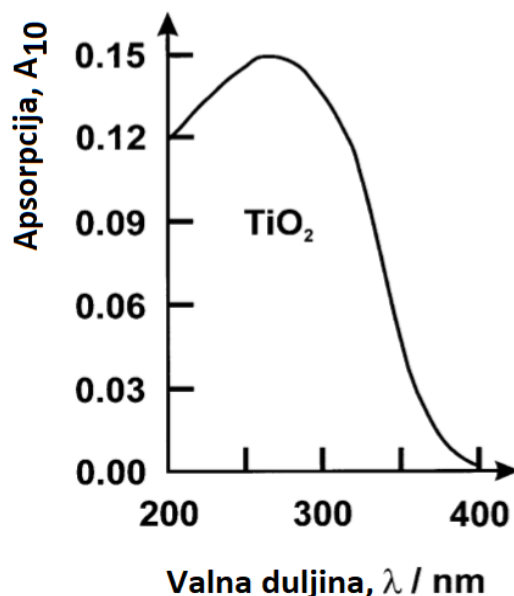
Međutim, ako ulazni tok otpadne vode (influent) sadrži biorazgradive tvari u većoj koncentraciji, tada predtretman naprednom oksidacijom, a zatim naknadnom biološkom obradom ne bi

pridonio povećanju biorazgradivosti. Takav bi proces za posljedicu imao veću potrošnju kemikalija u naprednom oksidacijskom procesu. Kao rješenje, u takvim se slučajevima u prvom stupnju primjenjuje biološka obrada, a nakon nje obrada u procesu napredne oksidacije (posttretman napredne oksidacije); odnosno ulazni se influent u procesu prvo podvrgava biološkoj, a zatim kemijskoj (oksidacijskoj) obradi. Biološka je obrada zadužena za uklanjanje biorazgradivih organskih tvari, dok je oksidacijski proces zadužen za razgradnju biološki nerazgradivih tvari koje zaostaju nakon biološke obrade [45, 185].

Banu i sur. [186] u istraživanju primjenjuju anaerobnu biološku obradu i Sunčev TiO_2 fotokatalitički proces u obradi efluenta mliječne industrije. Rezultati takvog procesa pokazuju da se u anaerobnom procesu uklonilo 84 % KPK, dok se u Sunčevu fotokatalitičkom procesu uklonilo još 62 % KPK iz primarne biološke obrade. Ukupno uklanjanje KPK u navedenom procesu iznosi 95 % [45, 186].

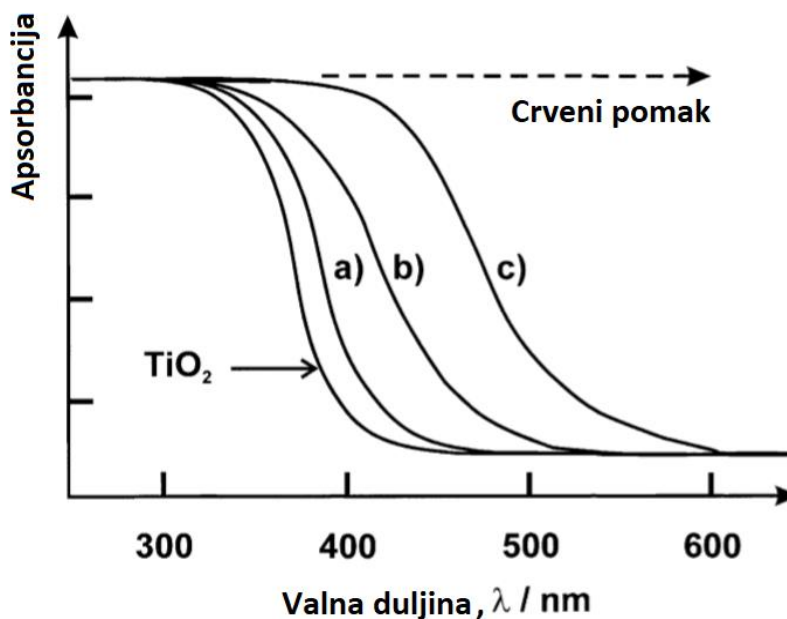
2.5. Aktivnost fotokatalizatora u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra

Već se iz prethodnog poglavlja da zaključiti da je TiO_2 fotokatalizator zapravo najučestaliji fotokatalizator u primjeni heterogene fotokatalize. Prilikom toga je istaknuto da TiO_2 nije u mogućnosti provoditi fotokatalitički proces kod primjene zračenja valnih duljina manjih od 400 nm (slika 2.7.), što podrazumijeva da je TiO_2 fotokatalizator ograničen samo na apsorpciju UV zračenja koje je u Sunčevu spektru zastupljeno svega 5 % [52, 59, 188, 211]. Osim problema apsorpcije zračenja, također postoje i problemi koji su povezani s rekombinacijom fotogeneriranih parova elektrona i šupljina [59, 188]. Oba se problema mogu umanjiti primjenom modifikacije fotokatalizatora.



Slika 2.7. Ekstinkcijski spektar (apsorpcija i raspršivanje zračenja) suspenzije TiO₂-P25 fotokatalizatora masene koncentracije 150 mg dm⁻³ pri pH 2 [31]

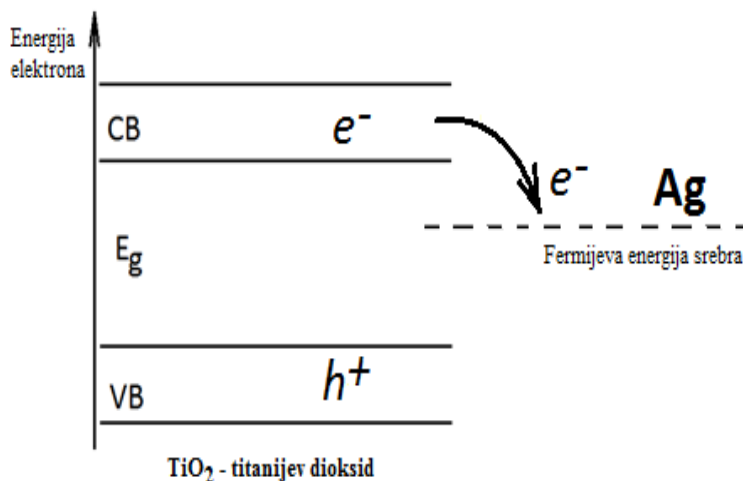
Brojni radovi pokazuju da se fotokatalitička aktivnost TiO₂ fotokatalizatora može proširiti i na vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja [52, 189-191]. Kako bi se to postiglo poseže se za modificiranjem (dopiranjem) fotokatalizatora s određenim kemijskim elementima. Prema tome, ako se TiO₂ fotokatalizator dopira s nekim elementom koji pripada skupini elemenata prijelaznih metala, tada u vodljivoj vrpici dopiranog fotokatalizatora dolazi do preklapanja između Ti (3*d*) orbitale i *d* orbitale nekog prijelaznog metala [59]. Navedeno preklapanje orbitala za posljedicu ima pomicanje granice adsorpcije svjetlosti prema većim valnim duljinama, odnosno za posljedicu ima crveni pomak (eng. *Red shift*) (slika 2.8.) [59, 188].



Slika 2.8. UV/Vis spektar TiO_2 fotokatalizatora dopiranog Cr-ionom; a) $2,2 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ b) $6,6 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ c) $13 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ [31]

Metali koji se koriste za dopiranje, poput prijelaznih metala, dodaju se TiO_2 fotokatalizatoru kako bi se umanjili problemi vezani uz rekombinaciju fotogeneriranih parova elektrona i šupljina [52, 192-199].

Kao primjer može se navesti dopiranje TiO_2 fotokatalizatora srebrom. Nakon adsorpcije svjetla na TiO_2 fotokatalizatoru dolazi do separacije naboja gdje elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpce. Budući da je srebro dopirano na TiO_2 fotokatalizatoru, ono može primiti (eng. *trap*) elektron iz vodljive vrpce TiO_2 fotokatalizatora. Razlog zbog kojeg dolazi do prijelaza elektrona s TiO_2 fotokatalizatora na srebro objašnjava se time što srebro posjeduje nižu Fermijevu energiju od energije vodljive vrpce TiO_2 fotokatalizatora (slika 2.9.). U nastavku procesa, fotogenerirana šupljina dalje reagira s vodom i stvara hidroksilne radikale, ili direktno s onečišćivalom, te se na taj način sprječava rekombinacija fotogeneriranih parova elektrona i šupljina [199]. Glavna prednost srebra jest da efikasno poboljša separaciju naboja na TiO_2 fotokatalizatoru te da se time poveća životni vijek šupljina koje mogu povećati svoj broj i na taj način dati više hidroksilnih radikala [59].



Slika 2.9. Prikazuje shematski prikaz separacije naboja na TiO_2 fotokatalizatoru koji je dopiran srebrom [199]

Iliev i sur. [200] pokazali su da srebrom dopirani TiO_2 fotokatalizator povećava fotokatalitičku razgradnju oksalne kiseline. Kao razlog veće razgradnje oksalne kiseline autori navode smanjenje rekombinacije parova elektrona i šupljina te veću brzinu reakcije redukcije kisika [12, 200]. *Wang i sur.* [201] provodili su eksperiment razgradnje metiloranža s dopiranim Ag- TiO_2 fotokatalizatorom. Rezultati tog eksperimenta pokazali su da je koncentracija metiloranža uz Ag- TiO_2 na kraju eksperimenta fotokatalitičke razgradnje bila mnoga manja nego kad se u eksperimentu koristio nedopirani TiO_2 . To se može objasniti time što dopirano srebro na površini TiO_2 fotokatalizatora igra ulogu „hvatača elektrona“ (eng. *electron trap*) što otežava proces rekombinacije parova elektrona i šupljina [59, 201]. Na taj način srebro ubrzava prijenos elektrona na molekularni kisik te time sprječava rekombinaciju fotogeneriranih elektrona i šupljina [59]. S druge strane, srebro također ima utjecaj na smanjenje energije energetskog procjepa što za posljedicu ima crveni pomak u foto-apsorpciji [59].

Može se zaključiti da metalni dopanti imaju svrhu „hvatanja“ elektrona ili šupljina na temelju svojih energetskih pozicija koje se nalaze ispod vodljivih ili iznad valentnih vrpca [14, 19, 23, 71, 188]. Međutim, treba istaknuti da se „hvatanje“ elektrona odigrava puno brže ($t = 30$ ps) od procesa „hvatanja“ šupljina ($t = 250$ ns) [188]. Kod metalom dopiranih TiO_2 fotokatalizatora, fotoaktivnost značajno ovisi o prirodi iona koji se koristi za dopiranje, kao i o njegovoj koncentraciji, metodi preparacije i uvjetima [52]. Prema nekim tumačenjima aktivnost dopiranog

fotokatalizatora također ovisi i o koncentraciji dopanta, energetskej razini dopanta u rešetki TiO₂ fotokatalizatora, elektronskej konfiguraciji *d* orbitale, raspodjeli dopanta i utjecaju intenziteta svjetla u nekom fotokatalitičkom procesu [188].

Srebro kao dopant često se koristi zbog visoke djelotvornosti, niske cijene u usporedbi sa ostalim plemenitim metalima koji se mogu koristiti kao dopanti te zbog toga što srebro negativno utječe na mikroorganizme [187].

Istraživanje *J. i sur.* [202] pokazalo je rezultate fotokatalitičke razgradnje gdje je u 5 dana razgrađeno 45,5 % fungicida morfolina, odnosno dimetomorfa (eng. *dimetomorph*) pri uvjetima Sunčeva zračenja i s nedopiranim TiO₂ fotokatalizatorom. Međutim, pri istim uvjetima zračenja i u istom vremenskom intervalu, Ag-TiO₂ dopirani fotokatalizator pokazao je brzinu razgradnje od 71,5 % [202].

Autori *Cao i sur.* [203] ispitali su utjecaj srebra na dopiranje TiO₂ fotokatalizatora u rasponu masenih udjela od 0 do 0,12 %. Istraživanje je pokazalo da brzina razgradnje acetomiprida brzo raste kad se koncentracija srebra na TiO₂ fotokatalizatoru povećava od 0,02 do 0,06 %. Nakon vrijednosti od 0,06 % brzina fotokatalitičke razgradnje acetomiprida postepeno opada. Rezultati istraživanja pokazali su da je dopirani fotokatalizator pokazao veliku aktivnost u usporedbi s nedopiranim TiO₂ fotokatalizatorom [52, 203]. Slično navedenom istraživanju, *Senthilnathan i Philip* [204] utvrdili su da je kod razgradnje lindana vidljivim zračenjem optimalna koncentracija srebra na TiO₂ fotokatalizatoru 1,5 % [52, 204]. Autori *Lee i sur.* [205] u svom istraživanju navode da sintetizirani Ag-TiO₂ fotokatalizator nakon dopiranja sadrži jednaku vrijednost energetskog procjepa kao i nedopirani fotokatalizator [205]. Takav sintetizirani fotokatalizator pripremao se sol-gel metodom uz primjenu reducensa, odnosno natrijevog citrata. Iako nije došlo do smanjenja energetskog procjepa dopiranog fotokatalizatora, Ag-TiO₂ fotokatalizator pokazao je veću aktivnost od nedopiranog TiO₂ fotokatalizatora kod razgradnje *p*-nitrofenola. Tijekom navedenog istraživanja koristila se živina lampa snage 500 W. Isto istraživanje pokazalo je da veća koncentracija srebra na fotokatalizatoru za posljedicu ima veću aktivnost [205]. Veća učinkovitost može se pripisati smanjenju rekombinacije parova elektrona i šupljina od strane dopiranog srebra na TiO₂ fotokatalizatoru. Autori *Ko i sur.* [206] primijenili su sintetizirani Ag-TiO₂ u fotokatalitičkoj razgradnji metilenskog modrila (MM). Navedeni fotokatalizator pripremljao se fotokemijskom sintezom, odnosno ozračivanjem vodene otopine srebrova nitrata i

TiO₂ fotokatalizatora pri pH 11 [206]. Tako dobiveni fotokatalizator pokazao je 20 puta veću brzinu fotokatalitičke razgradnje MM-a od nedopiranog TiO₂ fotokatalizatora pri uvjetima Sunčeva zračenja [206]. Tijekom karakterizacije dopiranog fotokatalizatora autori su utvrdili da je područje adsorpcije puno veće u vidljivom djelu spektra za dopirani fotokatalizator nego za čisti TiO₂ [206]. Osim toga, autori navode da se veća učinkovitost razgradnje opaža zbog učinkovitije separacije naboja fotogeneriranih parova elektrona i šupljina kod srebrom dopiranog TiO₂ fotokatalizatora [206].

Devi i Murthy [207] istraživali su učinkovitost dopiranog TiO₂ fotokatalizatora s Mo⁶⁺ (Mo⁶⁺-TiO₂) u fotokatalitičkoj razgradnji fungicida tebukonazola (eng. *tebuconazol*). Istraživanje je pokazalo da je aktivnost dopiranog fotokatalizatora pri UV zračenju manja od nedopiranog TiO₂ fotokatalizatora. Međutim u uvjetima vidljivog zračenja pri konc. Mo⁶⁺ od 0,06 % pokazala se veća aktivnost [207]. Slične rezultate pokazali su autori *Freson i sur.* [197] koji su istraživali fotokatalitičku razgradnju herbicida klorsulfurona (eng. *chlorsulfuron*) sa Sn-TiO₂ dopiranim fotokatalizatorom [197].

Iliev i sur. [200] u svom radu istraživali su fotokatalitičku razgradnju oksalne kiseline uz sljedeće navedene fotokatalizatore: TiO₂, Au-TiO₂, N-TiO₂ i Au/N-TiO₂. Dopirani fotokatalizatori priredili su se u postupku sol-gel sinteze. Navedeni eksperiment provodio se pod UV i UV/Vis zračenjem. Rezultati eksperimenta pokazuju da pri UV zračenju vrijednost konstante brzine reakcije opada prema navedenom nizu: Au/N-TiO₂ > Au-TiO₂ > N-TiO₂ > TiO₂. Kod uvjeta s vidljivim zračenjem, vrijednost konstante brzine reakcije opada prema sljedećem nizu: Au/N-TiO₂ > N-TiO₂ > Au-TiO₂ > TiO₂. Autori su također prikazali promjenu apsorbancije zračenja čistog TiO₂ i dopiranog TiO₂ fotokatalizatora. Kod čistog nedopiranog TiO₂ fotokatalizatora krajnja apsorbancija iznosi 320 nm i nalazi se u UV području. Međutim, dopirani fotokatalizator krajnju apsorbanciju ima kod 450 nm te se nalazi u vidljivom području elektromagnetskog spektra [208].

Silva i sur. [209] zabilježili su da je optimalna koncentracija Ce na TiO₂ fotokatalizatoru 0,6 % kod razgradnje 4-CF pri zračenju s vidljivom svjetlosti. Rezultati istraživanja ukazali su na zabilježen pomak granične adsorpcije zračenja TiO₂ fotokatalizatora na veće valne duljine. Autori navode da je navedeni pomak uzrokovan zbog smanjenja energetske procjepa usred dopiranja TiO₂ fotokatalizatora [197, 209].

Ambrus i sur. [210] te *Tong i sur.* [211] istraživali su optimalnu koncentraciju iona Fe na površini TiO₂ fotokatalizatora. Prema navedenom istraživanju autori su ustanovili da fotokatalizator posjeduje optimalnu koncentraciju dopiranog metala iznad koje se fotokatalitička aktivnost smanjuje. Razlog smanjenja aktivnosti može se pripisati tome što veća koncentracija dopiranog metala ima ulogu centra koji doprinosi rekombinaciji parova elektrona i šupljina [210, 211].

2.6. Imobilizacija fotokatalizatora

Već je ranije spomenuto da fotokatalitički proces s TiO₂ fotokatalizatorom posjeduje nedostatke vezane uz apsorpciju vidljivog dijela spektra i rekombinaciju parova elektrona i šupljina. Također je spomenuto da se ti efekti mogu reducirati dopiranjem, odnosno modifikacijom TiO₂ fotokatalizatora. Međutim, u fotokatalitičkom procesu postoje i drugi praktični problemi vezani uz separaciju fotokatalizatora nakon provedenog fotokatalitičkog procesa, kao i problemi raspršivanja svjetla koji mogu usporiti proces kod većih koncentracija suspendiranog fotokatalizatora u otopini [44, 212, 213, 214]. Prema radu, autori ističu da što je čestica fotokatalizatora manja, veće je raspršivanje zračenja koje prolazi kroz otopinu suspendiranog fotokatalizatora, što za posljedicu ima smanjenje fotokatalitičke aktivnosti u usporedbi s većim česticama [12, 215].

Prema navedenom, ključna tehnika koja bi mogla ublažiti navedene probleme bila bi imobilizacija fotokatalizatora na čvrstu podlogu, pod uvjetom što manjeg gubitka aktivnosti fotokatalizatora [31]. Imobilizirani fotokatalizatori imaju znatno manju specifičnu površinu od primjene suspendiranog fotokatalizatora u otopini, a time i manju efikasnost fotokatalitičkog procesa [12, 216]. Međutim, imobilizirani fotokatalizatori lako se separiraju iz otopine te u tom pogledu daju prednost primjene nad suspendiranim fotokatalizatorima [12].

Imobilizacija TiO₂ fotokatalizatora može se vršiti na krutom nosaču kao što je nehrđajući čelik, titanove legure, kvarc, staklena vlakna, staklo, staklene ploče, silikagel, Al₂O₃ vlakna, polietilen, polipropilen, zeolit, aktivni ugljen i slični materijali [12, 44, 213].

Cao i Shiraishi [220] tijekom svog istraživanja pripravili su imobilizirani fotokatalizator TiO₂/AC-PET film (film polietilentereftalat na kojem se nalaze čestice aktivnog ugljena s tankim

i poroznim filmom TiO_2) za fotokatalitičku razgradnju 2,4-DNF. Razlog primjene takvog fotokatalizatora autori objašnjavaju time što čisti TiO_2 fotokatalizator ne može lako postići praktičnu brzinu fotokatalitičke razgradnje nekog organskog spoja. Razlog se pripisuje tome što TiO_2 nema dovoljno veliku sposobnost adsorpcije organske tvari na svojoj površini, posebno ako se radi o adsorpciji hidrofilnih molekula [12, 218]. Kako bi se reducirao taj problem, autori navode da su se mnogi istraživači posvetili istraživanju kombinacije TiO_2 fotokatalizatora sa ostalim materijalima koji imaju veliku adsorpcijsku vrijednost, poput aktivnog ugljena, zeolita itd. [217-219]. Autori su u svom prethodnom radu također dokazali da adsorpcijska sposobnost aktivnog ugljena ne opada kada se na njega nanese TiO_2 film, a to se može objasniti time što je na aktivnom ugljenu TiO_2 film jako tanak i porozan [217, 220].

Khataee i sur. [44] u svom istraživanju ispituju utjecaj imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju tri komercijalna tekstilna bojila (C.I. Acid Orange 10 (AO10), C.I. Acid Orange 12 (AO12) i C.I. Acid Orange 8 (AO8) pod utjecajem UV zračenja snage 15 W ($\lambda = 365$ nm). Kao imobilizirani fotokatalizator u eksperimentu se koristio TiO_2 Millennium PC-500 koji je imobiliziran na staklenoj površini metodom toplinskog učvršćivanja (eng. *heat attachment method*) [44]. Navedeni eksperiment provodio se u pločastom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulaciom, a trajao je 6 h. Autori u svojim rezultatima iznose da je smanjenje vrijednosti TOC-a za bojila AO10, AO12 i AO8 iznosilo 97,96 %, 96,89 % te 94,47 %, dok su konstante brzine reakcije za pseudoprvi red za svako bojilo iznosile $0,0326 \text{ min}^{-1}$ (AO10), $0,0269 \text{ min}^{-1}$ (AO12) i $0,0235 \text{ min}^{-1}$ (AO8) [44].

U istraživanju *Mansilla i sur.* [60] autori su usporedili proces razgradnje etilendiaminatetraoctene kiseline (EDTA) (5 mmol dm^{-3}), sa i bez prisutnosti željeza u suspenziji s TiO_2 te u imobiliziranom sloju TiO_2 fotokatalizatora na staklenom prstenu. Rezultati su pokazali da ako se u razmatranje uzme masa fotokatalizatora prisutna u fotoreaktoru, tada je proces s imobiliziranim TiO_2 fotokatalizatorom mnogo efikasniji od procesa koji koristi TiO_2 fotokatalizator u suspenziji [60].

2.6.1. Utjecaj debljine sloja imobiliziranog fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju onečišćivala

Debljina sloja imobiliziranog fotokatalizatora na nekom nosaču može biti u raznim veličinama. Tako imobilizirani TiO_2 na lopaticama miješala prema istraživanju *Kou i Lin* [221] iznosi 1,5 do 2,0 μm . Prema autorima *Lee i sur.* [213] debljina sloja imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora na stijenci stakla ovisna je o broju nanošenja suspenzije fotokatalizatora na čvrsti nosač. Isti autori navode da je debljina nanesenog sloja suspenzije TiO_2 fotokatalizatora prilikom prvog nanošenja na stakleni nosač jednaka 355 Å, kod drugog nanošenja iznosi 530 Å, dok kod trećeg i četvrtog nanošenja debljina sloja iznosi 870 Å i 1180 Å [213]. Isti autori također navode da se fotokatalitička razgradnja herbicida parakvata povećava sa 74 na 91 %, kada se broj nanošenja suspenzije TiO_2 fotokatalizatora povećava s 1 na 4 [15]. Međutim, eksperiment je pokazao da se fotolizom (bez prisutnosti TiO_2 fotokatalizatora), pri istim eksperimentalnim uvjetima, razgradi 67 % parakvata u 24 h [213]. Prema navedenom istraživanju zaključuje se da je fotokatalitička razgradnja veća što je debljina imobiliziranog fotokatalizatora veća. Autori *Chang i sur.* [214] u svom istraživanju navode da postoji optimalna debljina sloja koja pridonosi maksimalnoj brzini razgradnje. Isti su autori, prema matematičkom modelu koji opisuje razgradnju 4-CF na tankom filmu fotokatalizatora, iznijeli sljedeće tvrdnje. Matematički model pokazuje da debljina imobiliziranog TiO_2 filma do 2 μm ima za posljedicu povećanje učinkovitosti procesa razgradnje 4-CF [214]. Međutim, debljina fotokatalizatora veća od 2 μm ne pokazuje nikakve promjene povećanja efikasnosti razgradnje. Navedenu činjenicu autori objašnjavaju time da je debljina u unutrašnjosti fotokatalizatora ($> 2 \mu\text{m}$) inertna pa se zbog toga taj dio fotokatalizatora ponaša kao nosač [214]. Međutim, debljina imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora veća od 8 μm pokazala je opadanje efikasnosti razgradnje 4-CF [214]. Takav trend opadanja efikasnosti imobiliziranog fotokatalizatora uslijed povećanja debljine njegova sloja pokazali su i ostali autori. *Termakone i sur.* [222] proučavali su fotokatalitičku razgradnju insekticida karbofurana na imobiliziranom TiO_2 fotokatalizatoru. Tijekom istraživanja autori su ustanovili da maksimalna debljina sloja fotokatalizatora iznosi 6 μm [214, 222]. Istraživanje *D.H. Kima i M.A. Andersona* (1996) pokazalo je da se efikasnost fotokatalitičke razgradnje povećava s povećanjem broja nanošenja fotokatalizatora na nosaču. Međutim, u istraživanju je isto pokazano da je 7. nanošenje maksimalno nanošenje fotokatalizatora iznad kojega nema daljnjeg povećanja efikasnosti [223].

Prema navedenom istraživanju, postoji optimalna debljina nanosenog imobiliziranog fotokatalizatora iznad koje ne dolazi do povećanja efikasnosti nekog fotokatalitičkog procesa.

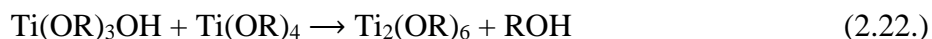
2.6.2. Metode imobilizacije fotokatalizatora

Nanošenje fotokatalizatora na površinu stakla metodom sol-gel

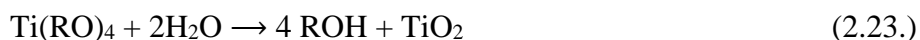
Imobilizacijom TiO₂ na stijenu reaktora eliminiraju se problemi vezani uz separaciju fotokatalizatora nakon fotokatalitičkog procesa. Tehnike nanošenja fotokatalizatora na razne nosače su mnogobrojne, a neke od njih prikazane su u nastavku: sol-gel, termalne (eng. *thermal treatment*), pulsno lasersko nanošenje (eng. *pulsed laser deposition*), evaporacijske (eng. *reactive evaporation*), elektronanošenje (eng. *electrodeposition*), hidrotermalno nanošenje (eng. *hydrothermal deposition*) i slične tehnike. Pored navedenih tehnika nanošenja, sol-gel tehnika ima brojne prednosti: relativno niska cijena primjene, nanošenje je jednostavno, relativno jednostavno kontroliranje procesa, mogućnost provedbe različitih procesa nanošenja te mogućnost nanošenja nanofilma, kao i pripreme jednolične strukture filma [224].

Sol-gel proces ovisan je o mnogobrojnim parametrima, poput sastava i koncentracije alkoksida i otapala, a ovisan je i o katalizatoru, temperaturi, kao i o slijedu u kojem se kemikalije dodaju. Proces pripreme sastoji se od procesa hidrolize i polikondenzacije prekursora (metalnih alkoksida), a koji za posljedicu imaju stvaranje gela. Nakon termičke obrade gela dolazi do nastajanja kristalne mrežaste strukture pripremljenog fotokatalizatora.

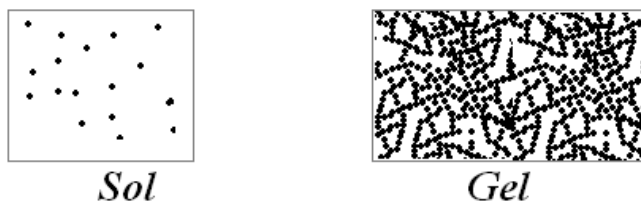
Jedan od mogućih načina pripreme TiO₂ filma uključuje hidrolizu i polikondenzaciju titanij alkoksida. Navedeni proces može se prikazati sljedećim kemijskim jednadžbama:



Navedena kemijska reakcija zaustavlja se u trenutku uključivanja molekule vode, što se može prikazati sljedećom kemijskom reakcijom:



Veliki udio vode uzrokuje hidrolizu alkoksida prema navedenoj jednadžbi (2.23.), međutim manji udio vode omogućuje kontrolu sol-gel procesa (2.21.). Kemijskom reakcijom (2.22.) dolazi do grupiranja molekula, što na početku dovodi do stvaranja sola, a daljnjom polimerizacijom nastaje gel, odnosno koloidna otopina (slika 2.10.). Ukoliko se navedena suspenzija nanese na čvrsti nosač i termički tretira, dolazi do stvaranja mrežaste strukture fotokatalizatora koji se nalazi imobiliziran na čvrstom nosaču [224].



Slika 2.10. Grupiranje molekula u sol fazu i daljnja polimerizacija u gel fazu

Kristalna struktura i površinska morfologija nanesenog filma utječu na fotokatalitički učinak TiO_2 te je iz tog razloga vrlo važno ispitati površinu dobivenog fotokatalizatora.

Kao nosač za TiO_2 fotokatalizator koji je pripremljen tehnikom sol-gel nanošenja najčešće se koristi staklena stijena.

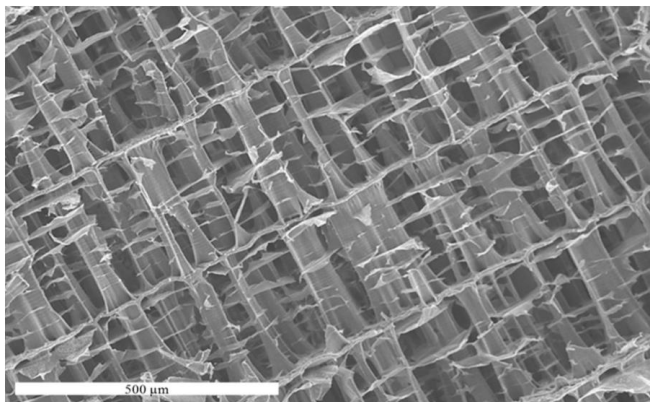
Nanošenje fotokatalizatora na nosač hidroksiapatita

U novije vrijeme veliki interes za sintezu hidroksiapatita (HAp) odvija se preko prirodnih izvora koji služe kao početna sirovina. Morski organizmi bogati su izvorima CaCO_3 koji su poznati kao argonit i kalcit, čije su strukture nalik prirodnoj kosti. Takvi su organizmi sipa (sipina kost), koralji, morske spužve, crvene alge, školjke i slično.

Sipa (*Sepia officinalis L.*) morska je životinja koja spada u red glavonožaca. Unutar tijela sipe nalazi se kost koja se još naziva sipina kost ili sipovina. Sipina kost ima dvojaku funkciju; ponaša se kao skeletna struktura i kao plutajući spremnik [225].

Sipina je kost porozne strukture koja se sastoji od lamela, odnosno paralelnih listova izgrađenih od aragonitne modifikacije kalcijeva karbonata. Razmak između lamela je različit te se kreće između 200 do 600 μm ; ne uzimajući u obzir organsku komponentu, poroznost sipine kosti iznosi 93 % [226]. Lamele ili paralelni listovi izgrađeni su od aragonitne modifikacije kalcij karbonata te tvore odjeljke koji su međusobno izolirani potpornim stupovima (slika 2.11.).

Gustoća suhe unutarnje lamelarne matrice iznosi $0,19 \text{ g cm}^{-3}$, dok je gustoća aragonita $2,94 \text{ g cm}^{-3}$, što ukazuje na iznimno visoku poroznost od 93 %, ne uzimajući u obzir organsku komponentu [226].



Slika 2.11. SEM mikrograf sipine kosti [227]

Sipina kost može poslužiti kao polazni materijal za dobivanje HAp-a. Tehnika koja se koristi za navedenu svrhu jest hidrotermalna sinteza HAp.

Hidrotermalna metoda druga je najkorištenija metoda pripreme HAp-a (nakon metode precipitacije koja se zasniva na simultanom miješanju vodenih otopina kalcijevih i fosfatnih spojeva na $\text{pH} > 7$). Proces hidrotermalne metode može se odvijati u jednoj ili u više faza vodenog medija pri povišenim temperaturama i tlakovima para. Navedeni se proces radi u cilju dobivanja kristaličnog HAp-a direktno iz otopine. Ova metoda najčešće se koristi za prevođenje Ca-karbonatnih prirodnih struktura u HAp, jer pruža mogućnost očuvanja originalne karbonatne strukture [228].

Sinteza HAp primarno se temelji na uklanjanju organske tvari iz sipine kosti djelovanjem oksidirajućih kemikalija, nakon čega se pri povišenoj temperaturi i tlaku podvrgava otopini $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ u svrhu dobivanja stehiometrijskog odnosa $\text{Ca/P} = 1.667$.

Autori *Lugo i sur.* [229] tijekom istraživanja proveli su sintezu HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) putem hidrotermalne metode. Polazna sirovina za sintezu u navedenom radu bila je morska zvijezda (*Mellita eduardobarrosoi* sp). Morska zvijezda sastoji se uglavnom od vode, CaCO_3 i organske tvari. Nakon uklanjanja organske tvari (uz 30 % NaClO tijekom 7 dana) dobiveni CaCO_3

podvrgnut je temperaturi od 900 °C kako bi se sav CaCO₃ pretvorio u CaO. Dobiveni CaO uz β-trikalcijfosfat korišten je za dobivanje HAp prema sljedećoj reakciji:



Zaključak rada ukazuje na optimalnu temperaturu hidrotermalne sinteze od 250 °C uz omjer β-trikalcijfosfat i CaO od 3:1 tijekom 48 h. Primijenjeni tlak iznosio je 3,4 MPa. Navedeni omjer Ca/P iznosi 1,65, što je jako blizu stehiometrijskog omjera [229].

Kalcijev fosfat čija je stehiometrijska formula Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ ima molarni omjer kalcija i fosfora (Ca/P) u iznosu od 1.667. Na mjesta kalcijevih, fosfatnih ili hidroksilnih iona mogu se ugraditi drugi različiti ioni. Takvim zamjenama iona mogu nastati promjene u svojstvima HAp-a, kao što su promjene u morfologiji, topivosti i parametru kristalne rešetke [230].

Nakon što se postupkom hidrotermalne sinteze pripremi HAp, metodom vakuumske impregnacije nanosi se suspenzija TiO₂ u pore HAp-a. Vakuum impregnacija ima ulogu istisnuti zrak iz pora HAp-a te, na njegovo mjesto, putem suspenzije TiO₂, nanijeti TiO₂ na što veću površinu HAp-a.

Procesi s imobiliziranim fotokatalizatorima rješavaju probleme vezane uz separaciju fotokatalizatora [12]. Međutim, kod procesa s imobiliziranim fotokatalizatorom i dalje ostaje neriješeno pitanje specifične površine fotokatalizatora, odnosno prednosti primjene fotokatalitičkog procesa u suspenziji nad imobiliziranim fotokatalitičkim procesom zbog veće specifične površine fotokatalizatora [12]. Prema tome, idealno rješenje koje bi iskoristilo sve prednosti procesa u suspenziji te koje bi uključilo i separaciju fotokatalizatora moglo bi se pronaći u procesu koji obuhvaća kombinaciju procesa u suspenziji s procesom naknadne separacije fotokatalizatora. Takvi procesi opisani su u sljedećem potpoglavlju.

2.7. Separacija fotokatalizatora

Proces heterogene fotokatalize može se provoditi u suspenziji, gdje je fotokatalizator raspršen u otopini, ili kao imobilizirani proces, gdje je fotokatalizator imobiliziran na čvrsti nosač [231].

Općenito se može reći da je proces u suspenziji mnogo učinkovitiji od procesa koji koristi imobilizirani fotokatalizator za razgradnju neke organske tvari [231]. Međutim, separacija suspendiranog fotokatalizatora predstavlja praktični problem primjene heterogene fotokatalize u suspenziji [12].

Kada se proces fotokatalize provodi s fotokatalizatorom koji je u suspendiranom obliku, nužno je poslije fotokatalitičke reakcije taj fotokatalizator izdvojiti iz tretirane vode [231]. Tako se separirani fotokatalizator ponovno koristi u novom ciklusu fotokatalitičke razgradnje [231]. Dakle, jedan od problema praktične primjene heterogene fotokatalize u suspenziji jest separacija i ponovna upotreba fotokatalizatora [12, 232, 233]. Jedna od mogućnosti rješavanja problema separacije fotokatalizatora jest primjena membranske filtracije. Prema autorima *Ibanez i sur.* [231], ispitano je mnogo pokušaja separacije suspendiranog krutog fotokatalizatora u procesu mikrofiltracije. Međutim, takav proces separacije fotokatalizatora pokazao se ekonomski neisplativim [231]. Razlog tome pripisuje se velikoj potrošnji električne energije u svrhu mikrofiltracije, a to za posljedicu ima velike operative troškove (eng. *operating costs*) tijekom procesa filtracije te troškove rada i održavanja membrane za mikrofiltraciju [231]. Prema tome, autori [231] navode sljedeće: da bi procesi s poluvodičkom fotokatalizom imali svoju budućnost, njihovi troškovi rada moraju biti konkurentni ostalim procesima, kao što su UV/H₂O₂, UV/O₃, foto Fenton i slično [231].

Prema tome, proces separacije može ograničiti primjenu heterogene fotokatalize u obradi otpadnih voda, odnosno u fotokatalitičkoj razgradnji otpornih organskih onečišćivala. Autori *Ibanez i sur.* [231] pokazali su da se separirani fotokatalizator, nakon provedenog fotokatalitičkog procesa razgradnje tetrakloretilena (C₂Cl₄), može ponovno iskoristiti u fotokatalitičkom procesu. Navedeno istraživanje separacije fotokatalizatora zasniva se na procesu koagulacije, odnosno destabilizacije suspenzije (koloidne otopine TiO₂-P25) na temelju neutralizacije naboja na površini fotokatalizatora. Eksperiment koji su autori provodili zasniva se na fotokatalitičkoj razgradnji tetrakloretilena (početne koncentracije 50 mg dm⁻³) uz Sunčevo zračenje s TiO₂ fotokatalizatorom u suspenziji (početne koncentracije 0,2 g dm⁻³) [231]. Proces separacije u navedenom eksperimentu zasniva se na procesu koagulacije u spremniku za sedimentaciju (uklanja se > 97 % fotokatalizatora) i naknadnom procesu mikrofiltracije. Svrha procesa mikrofiltracije jest dodatno uklanjanje zaostalih čestica TiO₂ fotokatalizatora koje

zaostaju u procesu sedimentacije, a zastupljene su < 3 %. Autori u svojim rezultatima navode da se maksimalna brzina sedimentacije opaža kod izoelektrične točke suspenzije TiO₂ fotokatalizatora, odnosno pri pH 7 [231]. Dobiveni separirani katalizator primjenjuje se ponovno u 5 ciklusa istog eksperimenta, a prilikom svakog ciklusa njegova je fotoaktivnost ostala približno konstantna. Međutim, prikazani su i rezultati koji su se provodili u 5 ciklusa bez separacije katalizatora, odnosno nakon svakog ciklusa dodana je nova količina tetrakloretilena, tako da u reaktoru bude jednaka koncentracija tetrakloretilena po svakom ciklusu. U takvom procesu, bez separacije fotokatalizatora, zapaženo je opadanje fotoaktivnosti kod svakog ciklusa [231].

Autori *Suryaman i Hasegawa* [55] proveli su istraživanje separacije fotokatalizatora nakon primjene biološkog i fotokatalitičkog procesa. Otopina koja se koristila kao onečišćivalo sadržavala je smjesu 2-klorfenola (2-CF), 2,4-diklorfenola (2,4-DCF), 2,4,5-triklorfenola (2,4,5-TCF) i pentaklorfenola (svaka tvar u koncentraciji od 25 mg L⁻¹) pripremljenu s vodovodnom vodom [55]. Istraživanje je pokazalo da se TiO₂ fotokatalizator nakon provedenog procesa biološko-fotokatalitičke razgradnje spontano taloži u taložniku [55]. Spontano taloženje TiO₂ fotokatalizatora autori objašnjavaju time što se u vodovodnoj vodi nalaze ioni koji djeluju kao elektroliti. Pri pH 7 čestice fotokatalizatora neutralnog su naboja ili su blago negativnog naboja (TiO₂⁻ > TiOH⁺). Uz prisutnost elektrolita iz vodovodne vode smanjuju se zeta potencijal TiO₂ čestice. Zbog manjeg zeta potencijala suspenzija TiO₂ fotokatalizatora je destabilizirana, što za posljedicu ima koagulaciju i taloženje suspenzije [55]. Nakon 6 h taloženja prozirnost otopine TiO₂ fotokatalizatora dosegla je vrijednost od 98 %, za razliku od eksperimenta s deioniziranom vodom koji nije pokazao da dolazi do procesa taloženja fotokatalizatora [55]. Autori su u svom radu također ispitali mogućnost ponovnog korištenja separiranog fotokatalizatora u 4 ciklusa eksperimenta. Rezultati istraživanja pokazali su da u svim navedenim ciklusima nije došlo do značajnog opadanja efikasnosti fotokatalizatora [55].

Baran i sur. [234] navode primjer separacije TiO₂ fotokatalizatora koagulacijom. Eksperiment koji su provodili bazirao se na fotokatalitičkoj razgradnji bojila Acid Orange 7 uz primjenu suspendiranog TiO₂ fotokatalizatora, FeCl₃ × 6 H₂O i UV zračenja. Autori navode da Fe(III) ioni za vrijeme zračenja poboljšavaju fotokatalitički proces, dok nakon završetka fotokatalitičke reakcije, promjenom pH vrijednost s optimalne vrijednosti od 3,1 na 6,5, dolazi do koagulacije

$\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$. Koagulirani $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ima veliku sposobnost adsorpcije suspenzije TiO_2 te na taj način dolazi do separacije suspendiranog fotokatalizatora gravitacijskim taloženjem [234]. Autori u svojim rezultatima iznose da je nakon 30 min od promjene pH vrijednosti (s 3,1 na 6,5) postignuto potpuno uklanjanje TiO_2 fotokatalizatora. Međutim, bez promjene pH vrijednosti (pri $\text{pH} = 3,1$, što je optimalna vrijednost za fotokatalizu) također je zapaženo taloženje suspenzije fotokatalizatora te je utvrđeno da je tijekom 180 min došlo do 70 % uklanjanja fotokatalizatora [234]. Autori navode da je taloženje TiO_2 fotokatalizatora kod $\text{pH} 3,1$ uzrokovano time što u otopini prevladavaju Fe(III) ioni koji svojim djelovanjem uzrokuju smanjenje zeta potencijala, što dovodi do agregacije čestica, a time i do njihovo taloženje [234]. Takav opisani način sedimentacije znatno je sporiji od sedimentacije do koje dolazi kod $\text{pH} 6,5$. Takva veća pH vrijednost (6,5) daje više OH^- koji dovode do stvaranja $\text{Fe(OH)}_{3(\text{aq})}$ na čiju se površinu adsorbiraju TiO_2 čestice i talože [234]. Autori također u svom istraživanju iznose rezultate utjecaja željeza na fotokatalitičku razgradnju bojila (Acid Orange 7). Ti rezultati ukazali su na obezbojenje od 96,1 % nakon 160 min zračenja bez prisutnosti željeza, dok je pod istim eksperimentalnim uvjetima, ali uz prisutnost željeza, postignuto obezbojenje od 97,6 % za 25 min [234]. Ovisno o pH vrijednosti, željezo ima ulogu katalizatora koji utječe na učinkovitost fotokatalitičke reakcije, a ima i ulogu koagulant, odnosno separacije TiO_2 fotokatalizatora nakon provedenog procesa fotokatalize [234].

Kagaya i sur. [235] u svom radu kao metodu separacije TiO_2 fotokatalizatora predlažu koagulaciju s $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$. Takva tvar osigurava brzu koagulaciju i taloženje suspenzije TiO_2 fotokatalizatora.

Postoji i sljedeće rješenje, koje može riješiti probleme separacije fotokatalizatora i primjene istog u novom ciklusu, a to podrazumijeva magnetsku separaciju fotokatalizatora primjenom vanjskog magnetskog polja [12]. Takvi fotokatalizatori sastoje se od jezgre koja je magnetska i ljuske na koju je nanesen fotokatalizator [12]. Kao magnetska jezgra mogu se koristiti razni materijali, poput Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , FeCo i Co_3O_4 . Među njima kao najbolji ističe se Fe_3O_4 , zbog svojih dobrih magnetskih svojstava i niske toksičnosti [12, 236, 237]. *Lui i sur.* [238] priredili su magnetni fotokatalizator $\text{AgBr-TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ sol-gel metodom u kojoj se dopirani fotokatalizator AgBr-TiO_2 nanosi na magnetnu jezgru $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Takav magnetni fotokatalizator pokazao je zadovoljavajuću razgradnju metilenskog modrila pod utjecajem

vidljivog zračenja. Nakon provedenog procesa razgradnje, fotokatalizator se lako uklanja iz reakcijske smjese primjenom vanjskog magnetskog polja te se ponovno koristi u 5 ciklusa fotokatalize [12, 238]. Svrha SiO_2 koji se nalazi između fotokatalizatora i magnetske jezgre jest ta da se izbjegnu štetni utjecaji magnetske jezgre te da se stabilizira magnetska polimorf anatasa na TiO_2 fotokatalizatoru [12]. Silikatna membrana također ima ulogu zaštite, odnosno inhibicije Fe_2O_3 od procesa oksidacije do koje dolazi od strane šupljina fotogeneriranih na TiO_2 fotokatalizatoru [12, 239, 240]. Također se može istaknuti da fotokatalitička aktivnost takvih fotokatalizatora ovisi o veličini magnetske jezgre, kontaktu silikatnog sloja i temperaturi kalcinacije [12, 241].

Iz gornjih primjera može se zaključiti da je suspenziju fotokatalizatora moguće izdvojiti metodama kao što su membranska filtracija (pokazala se ekonomski neisplativom), koagulacija i magnetska separacija uz primjenu magnetskog polja.

2.7.1. Koagulacija koloida

Koloidne su suspenzije stabilne suspenzije jer su sve čestice koloida, koje se nalaze u suspenziji, elektrostatski pozitivno ili negativno nabijene. Istoimeni naboj koji se nalazi na svakoj čestici koloida odgovoran je za međusobno odbijanje čestica jedne od druge. Naboj koloida uzrokuju kationi ili anioni, koji se nalaze adsorbirani na površini čestica koloida [242].

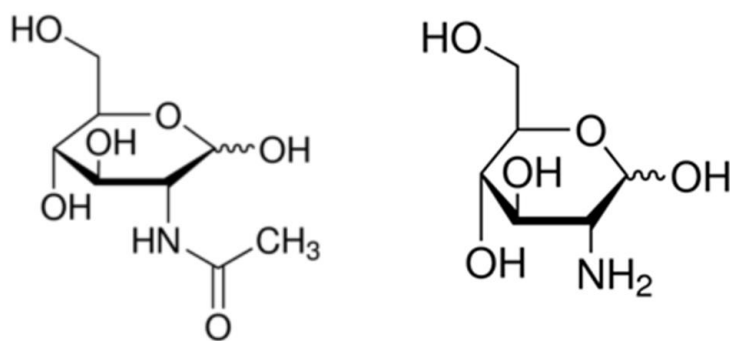
Kada se u vodu dodaju koagulant, tada se istoimeni naboj nad česticama koloida destabilizira, što za posljedicu ima stvaranje flokula, odnosno stvaranje nakupina koje sadrže više čestica. Kada takve nakupine postignu određenu veličinu, ne karakterizira ih više Brownovo gibanje pa se zbog djelovanja sile teže izdvajaju iz disperzne faze. Vremensko razdoblje u kojem su koloidni sustavi stabilni može iznositi od nekoliko sekundi pa do nekoliko godina [243].

Koagulacija je u uskoj vezi sa stabilnošću koloidnih otopina i nastupa u slučaju kada je stabilnost sustava narušena. Koagulacija (ili flokulacija) podrazumijeva primjenu organskih (polimeri) ili anorganskih (mineralne soli polivalentnih kationa) koagulanata kojima se narušava stabilnost sustava, što rezultira nastankom flokula i taloženjem. Željezove (III) soli, najčešće $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, vrlo se često upotrebljavaju kao koagulant pri obradi različitih tipova otpadnih voda [243]. Parametri procesa koagulacije uključuju veličinu i oblik posude, brzinu i

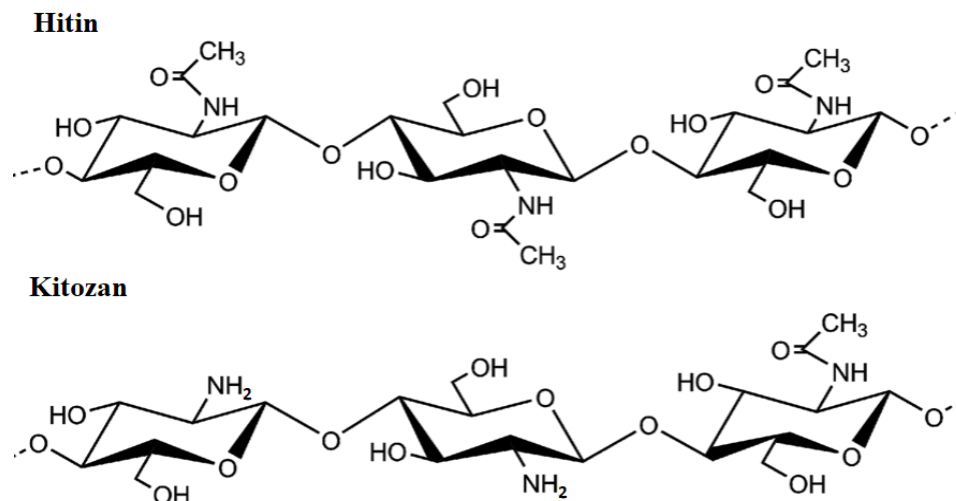
vrijeme miješanja, pH vrijednost sustava te koncentraciju koagulacijskog sredstva [243]. Površina suspendiranih TiO₂-P25 čestica fotokatalizatora može biti pozitivno ili negativno elektrostatički nabijena, što ovisi o pH mediju u kojem se nalazi fotokatalizator i točki nultog naboja (naslov 2.4.). Destabilizacijom naboja na TiO₂ fotokatalizatoru moguće je potaknuti proces koagulacije, a time i izdvojiti fotokatalizator iz reakcijske smjese nakon provedenog fotokatalitičkog procesa.

2.7.2. Flokulacija kitozana

Kitozan je polisaharid koji se sastoji od monomernih jedinica glukozamina i *N*-acilglukozamina (slika 2.12.), koji su povezani kao 2-amino-2-deoksi- β -D-glukoze preko β (1->4) veze. Molekula kitozana slična je molekuli hitina (2-acetamido-2-deoksi- β -D-glukoze preko β (1->4) veze), međutim kitozan se od hitina razlikuje jedino po prisutnosti *N*-deacetiliziranih skupina. Acetilzirani dio u hitinu iznosi oko 90 %, dok je kod kitozana taj udio obično manji od 35 % – spoj se naziva kitozanom kada omjer acetiliziranih skupina padne ispod 50 % (slika 2.13.) [244].



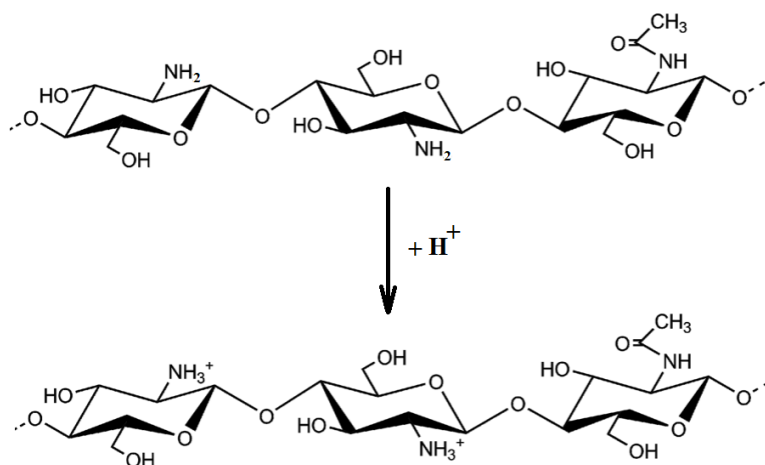
Slika 2.12. *N*-acilglukozamin i glukozamin, monomerne jedinice od kojih je sastavljen kitozan



Slika 2.13. Kondenzirana strukturna formula spoja hitina i kitozana

Hitin i kitozan mogu stvarati komplekse s mnogim prijelaznim metalima, zahvaljujući slobodnim elektronima na dušiku amino skupine i/ili kisiku hidroksilne skupine [245]. Kitozan je netoksični spoj, u kojem je hitin *N*-deacetiliziran do te mjere da postaje topljiv u razrijeđenim otopinama octene i mravlje kiseline [244, 246, 247-249].

Slobodni par elektrona na primarnoj amino skupini kitozan čini snažnim nukleofilom. Prema navedenom, elektroni na amino skupini prihvaćaju proton pa na taj način kitozan postaje pozitivno nabijena molekula (slika 2.14.).



Slika 2.14. Prikaz reakcije kitozana na amino skupini i stvaranje polielektrolita

Osim reakcija koje uključuju amino skupinu, moguće je ostvariti reakciju i na hidroksilnim skupinama. Amino skupina kitozana ima pK_a vrijednost od 6,2 do 7,0, što kitozan čini polielektrolitom pri niskim pH vrijednostima, dok se prelaskom pH vrijednosti 6 kitozan ponovno precipitira iz otopine. Međutim, što je veći stupanj *N*-deacetilizacije i što su ravnomjernije raspoređene preostale acetilne skupine, topljivost kitozana je bolja [245, 249]. Imajući na umu kemijska svojstva kitozana, kao i uvjete pri kojima kitozan može precipitirati, moguće je provesti proces precipitacije te time stvoriti flokule kitozana koje bi sedimentirale, a time i odvojile fotokatalizator iz reakcijske smjese.

2.8. Matematičko modeliranje fotokatalitičkih procesa

Jedno od glavnih ograničenja industrijske primjene UV/TiO₂ fotokatalize jest nedostatak prikladnih matematičkih modela pomoću kojih bi se moglo dizajnirati, prevesti u veće mjerilo i optimirati fotokatalitičke reaktore.

U velikom broju radova, kinetika fotokatalitičke razgradnje opisana je kinetikom prvog reda. Za primjer može se navesti rad *Wen-Tien i sur.* [250], koji se temelji na fotokatalitičkoj razgradnji bisfenola-A (BFA) u kotlastom reaktoru uz suspendirani TiO₂ fotokatalizator. Kinetički model temelji se na L-H kinetičkom modelu:

$$-r_{BFA} = \frac{k_{BFA} K_l c_{BFA}}{1 + K_l c_{BFA0}} \quad (2.25.)$$

gdje je r_{BFA} brzina razgradnje bisfenola-A ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), k_{BFA} (s^{-1}) konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje BFA, K_l ravnotežna adsorpcijska konstanta, c_{BFA0} (mol dm^{-3}) početna koncentracija BFA, a c_{BFA} (mol dm^{-3}) koncentracija BFA tijekom fotokatalitičke razgradnje. Rezultati istraživanja pokazali su da kinetika fotokatalitičke razgradnje BFA prati kinetički model prvog reda. Kod niskih koncentracija BFA, odnosno kada vrijedi da je $K_l \cdot c_{BFA0} < 1$, tada se jednačba (2.25.) može prikazati u sljedećem obliku:

$$-r_M = k_{BFA} K_l c_{BFA} = k_{obs} c_{BFA} \quad (2.26.)$$

Prema *Wen-Tien i sur.* [250] dobiveni oblik koji sadrži promatranu konstantu brzine kemijske reakcije dobro opisuje razgradnju BFA. Međutim, navedeno istraživanje također je pokazalo da

koncentracija fotokatalizatora proporcionalno utječe na promatranu konstantu brzine kemijske reakcije (k_{obs} (s^{-1})), dok je za povećanje početne koncentracije BFA utvrđen obrnuto proporcionalni utjecaj na promatranu konstantu brzine kemijske reakcije [250].

Autori *Chena i Raya* [251] prikazuju kinetiku fotorazgradnje 4-nitrofenola (4-NF) uz suspendirani TiO_2 fotokatalizator, čiji kinetički član sadrži funkciju sa sljedećim varijablama: početnu koncentraciju onečišćivala ($c_{\text{NF}0}$, (mol dm^{-3})), intenzitet svjetla (I_a (mW cm^{-2})), parcijalni tlak kisika (p_{O_2} (Pa)) te koncentraciju katalizatora i temperature (T (K)). Ta se funkcija može prikazati sljedećom jednadžbom:

$$r_{4\text{NF}} = k_{4\text{NF}} e^{\frac{-E_a}{RT}} I_a^\beta \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}} \frac{K_{4\text{NF}} c_{\text{NF}}}{1 + K_{4\text{NF}} c_{\text{NF}0}} \quad (2.27.)$$

gdje je $r_{4\text{NF}}$ brzina razgradnje 4-NF ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$), $k_{4\text{NF}}$ ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) konstanta brzine kemijske reakcije, E_a energija aktivacije (kJ mol^{-1}), β koeficijent osvjetljenja, R opća plinska konstanta ($\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), K_{O_2} ravnotežna adsorpcijska konstanta za O_2 ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), $K_{4\text{NF}}$ ravnotežna konstanta 4-NF ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), $c_{4\text{NF}0}$ početna koncentracija 4NF (mol dm^{-3}), a $c_{4\text{NF}}$ koncentracija 4NF u vremenu t [251].

Navedena kinetička jednadžba (2.27.) posjeduje kinetičku konstantu brzine kemijske reakcije koja je neovisna o temperaturi, intenzitetu svjetla, koncentraciji otopljenog kisika i koncentraciji 4-NF [251].

Također postoje radovi koji u kinetičkoj jednadžbi sadrže konstantu brzine kemijske reakcije koja je neovisna o geometriji reaktorskog prostora, intenzitetu zračenja i slično. Na primjer, *Orozco i sur.* [252] prikazuju kinetički model koji u obzir uzima lokalnu volumetrijsku brzinu apsorpcije fotona.

Modeli koji se mogu pronaći u dostupnoj literaturi, a koji se odnose za fotokatalitičku oksidaciju onečišćivala u otpadnim vodama, uglavnom su prekompleksni ili prejednostavni da bi bili primjenjivi za dimenzioniranje reaktora, uvećavanje i optimiranje. Nedostatak prikladnih modela otežava industrijsku primjenu fotokatalize u obradi otpadnih voda.

Razvoj kinetičkog modela

Prema gore opisanom tekstu, proces fotokatalize odvija se prema sljedećoj kemijskoj jednažbi (2.28.):



Kinetički model za prethodno napisanu kemijsku reakciju može se prikazati sljedećom jednažbom (2.29.), koja predstavlja kinetiku prvog reda:

$$-r_M = k_r c_M \quad (2.29.)$$

gdje r_M ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) predstavlja brzinu reakcije, c_M (mol dm^{-3}) označava koncentraciju organske tvari u određenom vremenu, dok k_r (s^{-1}) predstavlja konstantu brzine reakcije [250]. Kinetički model predstavljen izrazom (2.29.) može se primijeniti za jako niske koncentracije supstrata [52, 59, 100, 192, 253,]. Međutim, navedena kinetika prvog reda može se proširiti i na Langmuir-Hinshelwoodov (L-H) kinetički model, jer se reakcija odigrava u dvije faze, a to su kruto-tekuće [43, 65, 84, 100]. U heterogenim sustavima kruto-tekuće dolazi do adsorpcije organske tvari na površinu krutog fotokatalizatora [59]. Prema *Lasa i sur.* [104] u tekućoj fazi, tijekom fotokatalitičke reakcije, dolazi do smanjenja koncentracije onečišćivala. Kako je prethodno opisano, do smanjenja koncentracije dolazi zbog fotokatalitičkog procesa, ali i zbog adsorpcije onečišćivala od strane fotokatalizatora. Bilanca navedenog procesa može se opisati sljedećom jednažbom:

$$N_u = N_f + N_a \quad (2.30.)$$

gdje N_u predstavlja ukupni broj molova onečišćivala (mol), N_f broj molova koji se nalazi u tekućoj fazi i N_a broj molova onečišćivala koji se nalazi adsorbiran na površini fotokatalizatora.

Adsorbirana organska tvar na površini fotokatalizatora razgrađuje se uslijed redoks reakcija te se uklanja iz procesa. Zbog toga matematički model u takvom slučaju mora u obzir uzeti L-H kinetički model. Navedeni model može se prikazati sljedećim izrazom:

$$-r_M = \frac{k_r K_l c_M}{1 + K_l c_M + \sum_i K_{li} C c_i} \quad (2.31.)$$

Prema navedenoj jednažbi, K_l ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) predstavlja ravnotežnu adsorpcijsku konstantu organske tvari na površini katalizatora, a k_r (s^{-1}) predstavlja konstantu brzine kemijske reakcije.

Član u nazivniku ($\sum_i K_{li} C_i$) predstavlja sumu svih nusprodukata tijekom razgradnje početnog spoja [15, 64]. S obzirom da vrijedi:

$$K_l c_M + \sum_i K_{li} c_i = K_l c_{M0} \quad (2.32.)$$

jednadžbu (2.31.) možemo pisati u sljedećem obliku [64]:

$$-r_M = \frac{k_r K_l c_M}{1 + K_l c_{M0}} \quad (2.33.)$$

gdje c_{M0} (mol dm⁻³) predstavlja početnu koncentraciju organske tvari.

Kako bi se ostvarila razgradnja organske tvari nužan je izvor svjetlosti određene valne duljine koji je dovoljan za stvaranje fotogeneriranih parova elektron-šupljina. Shodno navedenom, intenzitet svjetla utječe na fotogeneriranje parova elektron-šupljina [52, 64, 65, 74, 254]. Drugim riječima, brzina adsorpcije fotona proporcionalna je broju stvorenih parova elektron-šupljina unutar fotokatalizatora, odnosno onih koji su odgovorni za procese redukcije/oksidacije [63]. Prema tome, konstanta brzine razgradnje ovisi o intenzitetu zračenja i o polju zračenja unutar reaktora [65, 84]. Dakle, u kinetički model potrebno je dodati član koji daje ovisnost brzine kemijske reakcije o intenzitetu svjetla. Shodno navedenom, jednadžba (2.33.) može se napisati na sljedeći način:

$$-r_M = \frac{k_r K_l c_M}{1 + K_l c_{M0}} = e_a^\beta \cdot \frac{k_{ri} K_l c_M}{1 + K_l c_{M0}} \quad (2.34.)$$

gdje e_a (W m⁻³) predstavlja usredotočenu volumetrijsku apsorpciju fotona te sada vrijedi $k_r = e_a \cdot k_{ri}$, a β je koeficijent osvjetljenja koji se kreće u rasponu od 0,5 do 1 [15, 255, 256, 257].

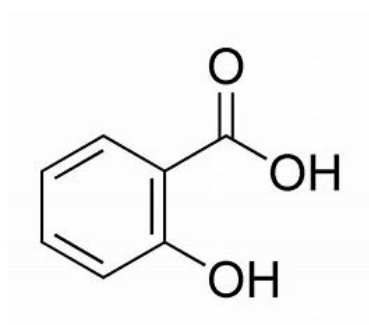
Reakcija se može odvijati simultano i u otopini. To se događa ako uslijed jakog intenziteta zračenja dodatno dolazi i do procesa fotolize. Tada se u navedenu L-H jednadžbu (2.34.) može uvesti dodatni član koji u obzir uzima utjecaj fotolize. U tom slučaju jednadžba (2.34.) poprima sljedeći oblik:

$$-r_M = e_a^\beta \cdot \frac{k_{ri} K_l c_M}{1 + K_l c_{M0}} + k_f \cdot c_M \quad (2.35.)$$

U jednadžbi (2.35.) konstanta fotolize k_f (s^{-1}) određuje se zasebno u eksperimentu bez prisutnosti fotokatalizatora (bez L-H kinetičkog modela) uz identične ostale radne uvjete provedbe procesa. Ako je utjecaj fotolize zanemariv, član $k_f \cdot c_M$ može se zanemariti te tada vrijedi jednadžba (2.34.).

2.9. Salicilna kiselina u okolišu

Salicilna kiselina (SA), također poznata kao 2-hidroksibenzojeva kiselina, 2-karboksifenol, o-karboksifenol te o-hidroksibenzojeva kiselina (slika 2.15.), bezbojan je, igličast kristal ili bijeli kristalinični prah. Kemijska svojstva SA prikazana su u tablici (2.4.). SA u obliku estera pronađena je u nekoliko biljaka, osobito u lišću gaulterije i kore breze *Betula lenta*. Sintetski je proizvedena grijanjem natrijeva fenolata s ugljikovim dioksidom pod tlakom (100 atm).



Slika 2.15. Strukturna formula salicilne kiseline

Tablica 2.4. Kemijska svojstva salicilne kiseline [258]:

| Svojstvo SA | |
|---|------------------------------------|
| Boja i oblik | Bijeli kristali/prah |
| Miris i okus | Sintetički dobivena SA nema mirisa |
| Talište, °C | 159 |
| Korozivnost | Nije korozivna |
| Gustoća, g cm⁻³ (kod 20 °C) | 1.443 |

| | |
|---|------------------|
| Konstanta disocijacije kod 20 °C | $pK_{a1} = 2.98$ |
| | $pK_{a2} = 13.6$ |
| Oktanol/voda | $\log K_{ow}$ |
| pH zasićene otopine | 2.4 |
| Topljivost, mg dm⁻³ kod 20 °C | 2240 |

Može se dobiti i mikrobiološkom oksidacijom naftalena. SA je ključni aditiv u mnogim mastima za njegu kože, u kremama, gelovima i transdermalnim zavojima. Također, SA se često koristi kao intermedijer u proizvodnji organskih bojila, uglavnom za proizvodnju bojila narančaste i žute nijanse. SA se također koristi u obliku kolodijeve baze (10-17 %) i kao smjesa nalik gipsu (20-50 %) za uništavanje bradavica i kurjih očiju. SA u vodeni okoliš može dospjeti kao otpadna voda papirne i kozmetičke industrije te kao posljedica procjeđivanja vode odlagališta [13, 259]. Salicilna kiselina u otpadnu vodu dopijeva uglavnom iz procesa sinteze SA, kao i zbog ispiranja opreme koja se koristi u medicinskoj i kozmetičkoj industriji [43, 260,]. SA lako sublimira te može evaporirati zajedno s vodom i tim putem narušiti ljudsko zdravlje [43]. Budući da pK_a vrijednost salicilne kiseline iznosi 2,98, za očekivati je da će se SA u okolišu naći u ionskom obliku (pri pH 7) te se iz tog razloga najčešće nalazi u vodenom okolišu. Prema autorima *Peng i sur.* [261] masena koncentracija SA koja je detektirana u rijeci Perl River Delta (Kina) iznosi 2,1 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Prema *Matongo i sur.* [262] u sedimentu rijeke Msunduzi (Južna Afrika) pronađena je SA u koncentraciji od 9,49 $\mu\text{g dm}^{-3}$ [262, 261]. Osim u sedimentu, SA je detektirana i u aktivnom mulju koji se koristi u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda, kao i u površinskim vodama koje se nalaze blizu pročistača otpadnih voda [263, 264]. Tijekom nacionalnog istraživanja o praćenju onečišćivala u australijskim rijekama, najčešća onečišćivala bila su salicilna kiselina, paracetamol, karbamazepin i kofein, u maksimalnim koncentracijama od 1,53, 7,15, i 3,77 $\mu\text{g dm}^{-3}$ [265]. Kao i ostala PPCP onečišćivala (eng. *pharmaceutical and personal care products*), SA se u vodenom okolišu nalazi u relativno niskim koncentracijama te je zastupljena u površinskim, podzemnim i pitkim vodama [266].

Autori *Zivna i sur.* [267] istraživali su utjecaj salicilne kiseline na rani rast i razvoj šarana (*Cyprinus carpio*), odnosno utjecaj SA na antioksidativne enzime i histopatologiju šarana. Koncentracija SA koja se testirala bila je u skladu s koncentracijama SA koje se mogu naći u okolišu ($0,004 - 20 \text{ mg dm}^{-3}$). Zaključak istraživanja pokazao je da najniža koncentracija SA, kod koje je utvrđeno da ne stvara negativan utjecaj na rast i razvoj šarana u ranoj fazi, iznosi $4 \mu\text{g dm}^{-3}$ [267].

Francusko ministarstvo zdravlja, zajedno s Francuskom agencijom za hranu, okoliš, zdravlje i zaštitu na radu, ocijenili su prisutnost farmaceutika u cilju procjene rizika za pitku vodu. Navedena agencija 2011. godine objavila je izvještaj u kojem je detektirala 19 farmaceutika pronađenih u pitkim vodama Francuske. Farmaceutici koji su zabilježeni bili su kofein, oksazepam, paracetamol, karbamazepin i njegov epoksi derivat, losartan, salicilna kiselina te ostali farmaceutici. Od svih navedenih farmaceutika, salicilna kiselina (115 ng dm^{-3}), oksazepam (91 ng dm^{-3}), kao i derivat ibuprofena (86 ng dm^{-3}) zastupljeni su u najvišim koncentracijama u usporedbi sa ostalim farmaceuticima [173].

Upravo iz tog razloga, njezino uklanjanje iz vodenog okoliša privuklo je pažnju mnogim istraživačima čiji se radovi temelje na napredno oksidacijskoj tehnologiji [13, 43, 260, 254].

Važnost salicilne kiseline i njezinih derivata krije se u njezinu antipiretskom i analgetskom djelovanju [260]. Toksični učinci SA i salicilata su složeni. Glavni rizik oralnih terapijskih doza uglavnom je iritacija probavnog trakta, no zbog jakih iritacija želuca više se ne koristi oralno. Kada se koristi lokalno, kod nekih ljudi može izazvati alergijski osip. Ako se primjenjuje na velikim površinama kože, može se apsorbirati u krvotok i izazvati salicilizam. Prema *Tian i sur.* [260] salicilna kiselina ima ototoksična svojstva (negativan utjecaj na sluh) te kod osoba s pomanjkanjem cinka u organizmu može uzrokovati prolazni gubitak sluha. Također, kod trudnica može uzrokovati abnormalnosti fetusa, kao i negativan utjecaj na centralni živčani sustav.

Ulazak SA u vodeni okoliš, kao i njezin utjecaj na biološki ekosustav, jako je bitan, ali je slabo istražen [260].

3. Metodika

3.1. Svrha istraživanja

Svrha ovog istraživanja jest: 1) razviti napredne TiO₂ fotokatalitičke procese za razgradnju salicilne kiseline u vodi, 2) predložiti odgovarajući kinetički model, kao i odrediti stvarne konstante brzina reakcija, neovisne o geometriji reaktora i intenzitetu zračenja, čime će se omogućiti uvećanje procesa fotokatalize te buduća primjena u realnim sustavima, 3) sintetizirati novi, srebrom dopirani TiO₂ fotokatalizator za primjenu u uvjetima simuliranog sunčevog zračenja te 4) rješavanje problema vezanih uz uklanjanje fotokatalizatora iz reakcijske smjese, čime će se pokušati doprinijeti unapređenju procesa.

Prema cilju istraživanja, plan je istražiti TiO₂ fotokatalitički proces za razgradnju salicilne kiseline (modelnog aromatskog onečišćivala) u vodi primjenom UV-A, UV-C, vidljivog i simuliranog sunčevog zračenja. U svrhu proširenja fotoaktivnosti TiO₂ za Sunčev spektar pripremit će se i karakterizirati novi, srebrom dopirani fotokatalizator. Provest će se optimiranje procesa ispitivanjem utjecaja procesnih varijabli, kao što su pH, masa katalizatora i utjecaj zračenja na brzinu razgradnje, te će se predložiti odgovarajući kinetički modeli. Eksperimenti će se provesti u šaržnom fotoreaktoru sa suspendiranim i imobiliziranim slojem katalizatora. Ustanovit će se mogućnost separacije suspendiranog katalizatora nakon provedene reakcije primjenom koagulacije s kitozonom i FeCl₃, kao i utjecaj željezove soli na djelotvornost istraživnog procesa.

Prilikom istraživanja procesnih uvjeta za fotokatalitičku razgradnju SA, istražiti će se utjecaj zračenja, masene koncentracije TiO₂ fotokatalizatora i pH na fotokatalitičku razgradnju SA.

Prilikom istraživanja utjecaja zračenja na fotokatalitički proces razgradnje SA uz TiO₂ fotokatalizator, istražuje se utjecaj ultraljubičastog zračenja (UV-A i UV-C), vidljivog (*Vis*) zračenja (koristi se lampa koja simulira samo vidljivo zračenje, odnosno lampa koja emitira zračenje u rasponu valnih duljina od 400 do 1100 nm) i Sunčeva zračenja (koristi se lampa koja simulira Sunčevo zračenje, odnosno lampa koja emitira zračenje u rasponu valnih duljina od 290 do 1100 nm). Značajke izvora zračenja za svako navedeno zračenje prikazane su u tablici (3.1.).

Tablica 3.1. Značajke primijenjenog zračenja:

| Izvori zračenja | Raspon valnih duljina | Snaga izvora zračenja |
|-----------------------------|--|-------------------------|
| Ultraljubičasto zračenje | UV-C, $\lambda = 254$ nm UV-A, $\lambda = 365$ nm | Lampa snage 8 W |
| Vidljivo zračenje | Vis, 400 – 1100 nm | Lampa snage 100 W |
| Simulirano sunčevo zračenje | Sun, 290 – 1100 nm | Lampa snage 20 W i 24 W |

Prilikom istraživanja utjecaja masene koncentracije TiO₂ fotokatalizatora na proces razgradnje SA uz TiO₂ fotokatalizator i UV-C zračenje, odnosno UV-C/TiO₂ proces, koriste se sljedeće masene koncentracije TiO₂ fotokatalizatora: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 g dm⁻³, dok se prilikom istraživanja utjecaja pH na UV-C/TiO₂, proces provodi pri pH od 3, 6 i 9.

Prilikom istraživanja navedenih radnih uvjeta koristi se šaržni anularni fotoreaktor kapaciteta 100 cm⁻³ (R1) (slika 3.6.).

Istraživanje aktivnosti fotokatalizatora pri većim valnim duljinama (*Vis* i *Sun*), provodi se prema tri tipa srebrom dopiranih TiO₂ fotokatalizatora. Pripremljeni, srebrom dopirani fotokatalizatori razlikuju se prema načinu pripreme, a time i u svojstvima koja se provode karakterizacijom.

Način pripreme srebrom dopiranih TiO₂ fotokatalizatora uključuje:

- tehnike kemijske redukcije srebra (S1 fotokatalizator)
- tehnike fotoredukcije srebra (S2 fotokatalizator)
- tehnike redukcije srebra uz kitozan kao sredstvo za redukciju (S3 fotokatalizator).

Pripremljeni, srebrom dopirani fotokatalizatori koriste se za fotokatalitičke procese u suspenziji za razgradnju SA pod djelovanjem *Vis* i *Sun* zračenja (tablica 3.1.). Kako bi se ustanovila djelotvornost srebrom dopiranog TiO₂ fotokatalizatora pod djelovanjem *Vis* i *Sun* zračenja, provodi se usporedba aktivnosti srebrom dopiranih s nedopiranim TiO₂ fotokatalizatorom pod jednakim uvjetima u procesu razgradnje SA. Budući da fotoreaktor R1, iz tehničkog razloga, ne može podržavati lampe koje emitiraju *Vis* i *Sun* zračenje, odabran je R2 fotoreaktor. Fotoreaktor R2 jest šaržni cilindrični fotoreaktor s recirkulacijom kapaciteta 35 cm⁻³ (slika 3.7.).

Istraživanje ponovne upotrebe fotokatalizatora provodi se za proces u suspenziji i za proces s imobiliziranim slojem TiO₂ fotokatalizatora. Kod procesa u suspenziji, ponovna upotreba suspendiranog fotokatalizatora zasniva se na izdvajanju fotokatalizatora nakon provedenog

fotokatalitičkog procesa razgradnje SA (UV-C/TiO₂) te na upotrebi istog u fotokatalitičkom procesu (UV-C/TiO₂) sa svježom otopinom SA. Istraživanje izdvajanja suspendiranog TiO₂ fotokatalizatora iz reakcijske smjese provodi se na dva načina:

- izdvajanje TiO₂ fotokatalizatora temeljeno na koagulaciji s FeCl₃ × 6 H₂O i FeCl₂ × 6 H₂O
- izdvajanje TiO₂ fotokatalizatora temeljeno na koagulaciji s kitozanom.

Proces koagulacije, a time i separacije fotokatalizatora, započinje dodatkom lužine, odnosno promjenom pH vrijednosti reakcijske smjese.

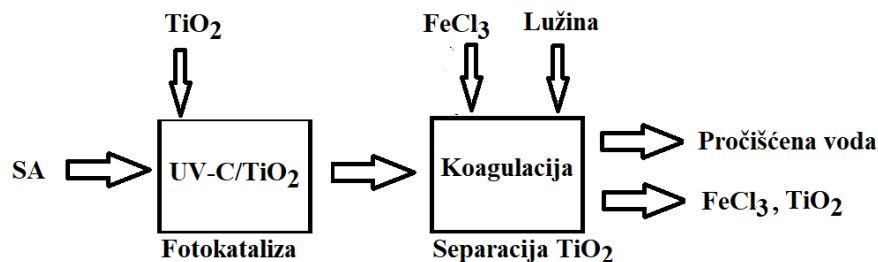
Djelotvornost uklanjanja suspendiranog fotokatalizatora iz reakcijske smjese prati se mjerenjem promjene mutnoće reakcijske smjese prema jednadžbi (3.1.):

$$U_{TiO_2-P25} = \frac{NTU_0 - NTU_t}{NTU_0} \cdot 100 \% \quad (3.1.)$$

gdje U_{TiO_2-P25} (%) predstavlja udio uklonjenog fotokatalizatora iz reakcijske smjese, NTU_0 (NTU) predstavlja mutnoću reakcijske smjese prije procesa separacije, a NTU_t (NTU) mutnoću reakcijske smjese u procesu separacije.

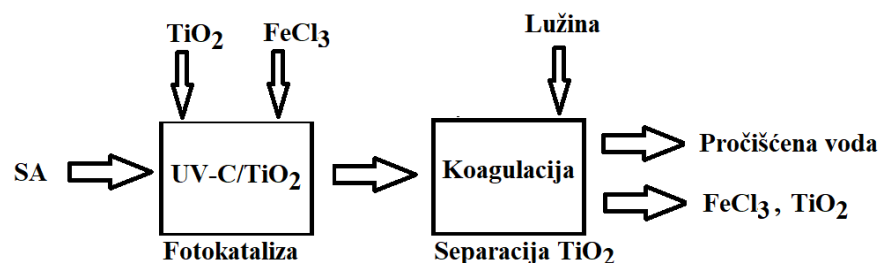
Proces izdavanja suspendiranog TiO₂ iz reakcijske smjese koagulacijom, temeljen na dodatku FeCl₃ × 6 H₂O, provest će se na dva načina:

- a) Proces gdje se željezo (u obliku FeCl₃ × 6 H₂O) u fotokatalitički sustav dodaje nakon završenog fotokatalitičkog procesa (UV-C/TiO₂) te se promjenom pH vrijednosti reakcijske smjese nastoji potaknuti proces koagulacije željezovih iona, odnosno sedimentacija TiO₂ fotokatalizatora. Takav proces u ovom se radu označava kao UV-C/TiO₂//FeCl₃ (Slika 3.1.), a provodi se u R1 fotoreaktoru.



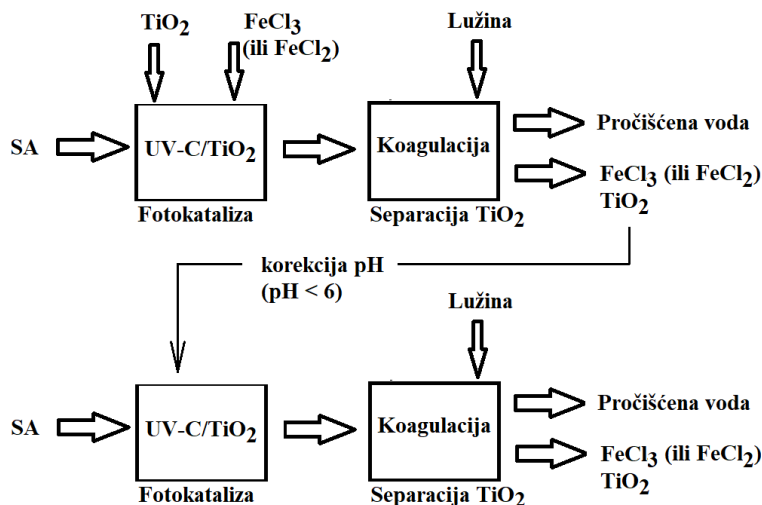
Slika 3.1. Proces UV-C/TiO₂/FeCl₃. Nakon provedenog procesa fotokatalize (UV-C/TiO₂), fotokatalizator se uklanja metodom koagulacije u naknadnom procesu uz dodatak koagulantata i lužine.

- b) Proces gdje se željezo (u obliku FeCl₃ × 6 H₂O) u fotokatalitički sustav dodaje zajedno s fotokatalizatorom TiO₂ i modelnim onečišćivalom (SA) te se nakon fotokatalitičkog procesa promjenom pH vrijednosti reakcijske smjese potiče proces koagulacije željezovih iona, odnosno sedimentacije. Takav proces u ovom se radu označava kao FeCl₃//UV-C/TiO₂ (Slika 3.2.), a provodi se u R1 fotoreaktoru.



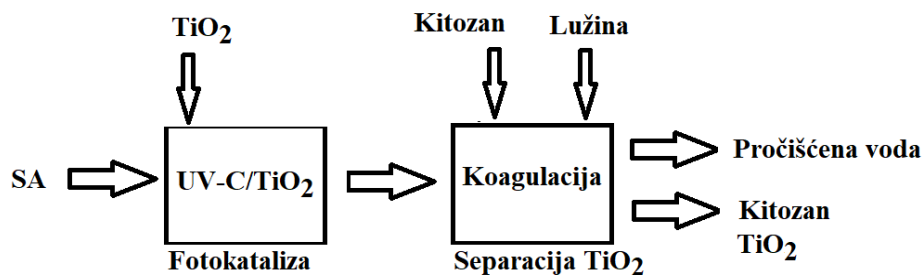
Slika 3.2. Proces FeCl₃//UV-C/TiO₂. Nakon provedenog procesa fotokatalize (UV-C/TiO₂), fotokatalizator se odvaja metodom koagulacije u naknadnom procesu uz dodatak koagulantata i lužine.

Tijekom postupka separacije TiO₂ fotokatalizatora primjenom željezove soli, osim same separacije TiO₂ fotokatalizatora provodi se postupak ponovne upotrebe istaloženog TiO₂ fotokatalizatora i željeza u novom fotokatalitičkom procesu (UV-C/(TiO₂-Fe)_T). Osim utjecaja trovalentne željezove soli (FeCl₃ × 6 H₂O), ispitat će se i utjecaj dvovalentne željezove soli (FeCl₂ × 6 H₂O) u procesu ponovne upotrebe fotokatalizatora. Navedeni proces ponove upotrebe sastoji se od dva procesa, FeCl₃//UV-C/TiO₂ (ili FeCl₂//UV-C/TiO₂) (slika 3.3.), a označava se kao UV-C/(TiO₂-Fe)_T.



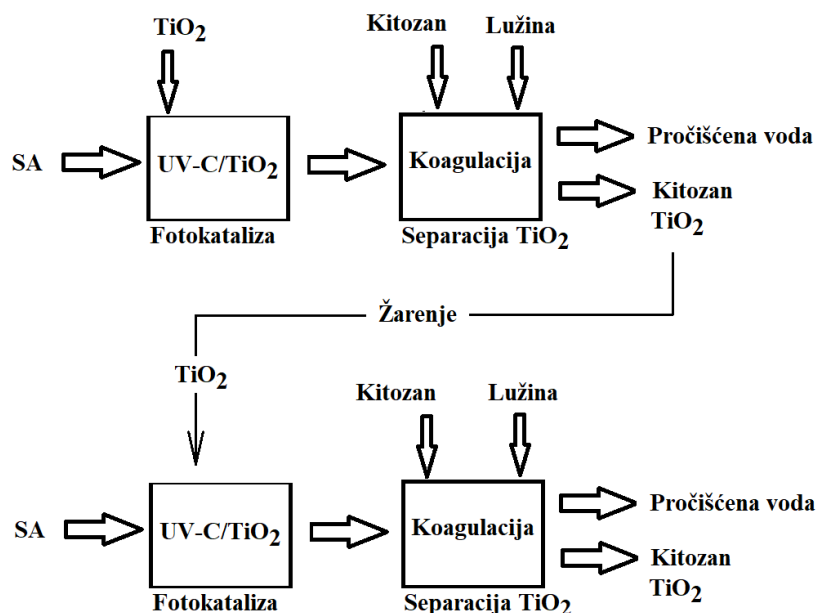
Slika 3.3. Proces UV-C/(TiO₂-Fe)_T

Separacija suspendiranog TiO₂ fotokatalizatora temeljena na koagulaciji kitozanom provodi se na način da se nakon provedenog fotokatalitičkog procesa (UV-C/TiO₂) u reakcijsku smjesu dodaje kitozan te se promjenom pH vrijednosti potiče njegova koagulacija. Zbog koagulacije kitozana dolazi do sedimentacije kitozana i TiO₂ fotokatalizatora (slika 3.4.).



Slika 3.4. Prikaz procesa UV-C/TiO₂ uz separaciju TiO₂ fotokatalizatora kitozanom

Ponovna upotreba istaloženog fotokatalizatora temelji se na žarenju istaložene smjese TiO₂ i kitozana. Proces žarenja provodi se u svrhu uklanjanja organske tvari (kitozana) radi dobivanja čistog TiO₂ fotokatalizatora, koji se ponovno primjenjuje u procesu fotokatalize (slika 3.5.)



Slika 3.5. Separacija fotokatalizatora temeljena na koagulaciji kitozanom iz procesa UV-C/TiO₂ i ponovna upotreba istaloženog fotokatalizatora

Budući da koagulacija, a time i separacija suspenzije fotokatalizatora, započinje dodatkom lužine, odnosno promjenom pH vrijednosti reakcijske smjese, prethodno je potrebno istražiti utjecaj pH na separaciju suspenzije TiO₂ bez prisutnosti koagulanta, kao i utjecaj pH na adsorpciju ili desorpciju SA na površini fotokatalizatora. Također je potrebno pronaći optimalne koncentracije koagulanta i pH vrijednost pri kojima će se odvijati maksimalno taloženje suspenzije TiO₂ fotokatalizatora.

Istraživanje ponovne upotrebe imobiliziranog TiO₂ fotokatalizatora u UV-A/TiO₂ procesu provest će se za fotokatalizator koji je imobiliziran na:

- nosaču hidroksiapatita
- nosaču stakla (stijenka reaktora).

Prije provedbe fotokatalitičke reakcije s imobiliziranim fotokatalizatorima provest će se postupak nanošenja i karakterizacija TiO₂ fotokatalizatora. Tijekom postupka nanošenja fotokatalizatora na nosač hidroksiapatita primijenit će se metoda vakuum impregnacije, dok će se sol-gel metoda primijeniti za nanošenje TiO₂ na površinu stakla.

Radi istraživanja ponovne upotrebe imobiliziranog sloja TiO_2 fotokatalizatora, fotokatalitički proces razgradnje SA s imobiliziranim TiO_2 fotokatalizatorom proveo se u R1 fotoreaktoru u više ciklusa. Kako bi se u potpunosti izbjegla fotoliza SA i na taj način osiguralo promatranje isključivo fotokatalitičke razgradnje SA od strane imobiliziranog fotokatalizatora, koristit će se R1 fotoreaktor uz primjenu UV-A zračenja (kako će se kasnije utvrditi, UV-A zračenje nema utjecaj na fotolizu SA).

Provedeno je matematičko modeliranje razgradnje SA u fotokatalitičkom procesu uz UV-A zračenje i imobilizirani sloj fotokatalizatora. Modeliranje je provedeno za fotoreaktor R1. Matematički model navedenog procesa sadrži kinetički model čija je konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje SA neovisna o svojstvu fotokatalizatora, geometriji reaktora i intenzitetu zračenja reaktora. Kinetički član sadržava:

- apsorpcijski koeficijent, μ
- fluks fotona koji pada na površinu imobiliziranog filma uzduž visine reaktora, $I_{f,z}$.

3.2. Kemikalije

Popis kemikalija započinje salicilnom kiselinom, budući da je odabrana kao modelno onečišćivalo, a TiO_2 -P25 kao najviše korišteni suspendirani fotokatalizator u fotokatalitičkom procesu. Sve ostale kemikalije prate redosljed poglavlja u ovom radu.

Tablica 3.2. Popis kemikalija korištenih u radu:

| Kemikalija | CAS | Proizvođač | Čistoća |
|--|------------|------------------|----------------|
| Salicilna kiselina, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ | 69-72-7 | Pliva | $\geq 99,0 \%$ |
| Titanijev (IV) oksid, TiO_2 -P25 | 12188-41-9 | Evonik (Degussa) | $\geq 99,5 \%$ |
| Srebrov nitrat, AgNO_3 | 7761-88-8 | Aldrich Njemačka | $\geq 99,5 \%$ |
| N,N-Didecil-N,N dimetilamoniumklorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClN}$, Bardac - 22 | 8030-78-2 | Lonza Španjolska | 50-52 % |
| Amonijev hidroksid, NH_4OH | 1336-21-6 | Fluka | 25 % |
| Metanol, CH_3OH | 67-56-1 | Sigma Aldrich | 99,80 % |
| Natrijev klorid, NaCl | 7647-14-5 | Sigma Aldrich | 99,50 % |
| Izopropanol | 67-63-0 | Sigma Aldrich | $>99,7 \%$ |

| | | | |
|--|------------|---------------|-------------------|
| Kitozan, (C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n | 9012-76-4 | Sigma Aldrich | 93 % |
| Acetil aceton, CH ₃ -(CO)-CH ₂ -(CO)-CH ₃ | 123-54-6 | Sigma Aldrich | 99,50 % |
| Etanol, CH ₃ CH ₂ OH | 64-17-5 | Gram-mol | 96,00 % |
| Octena kiselina, CH ₃ COOH | 64-19-7 | Fluka | 99,50 % |
| Titanijev izopropoksid, Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄ | 546-68-9 | Sigma Aldrich | > 98 % |
| Amonijev dihidrogen fosfat, NH ₄ H ₂ PO ₄ | 7722-76-1 | Sharalu | 99 % |
| hipoklorit, NaClO | 7681-52-9 | Gram-mol | 13 % aktivni klor |
| Polietilen glikol, H(OCH ₂ CH ₂) _n OH | 25322-68-2 | BioChemica | 99 % |
| Željezo (III) klorid, FeCl ₃ × 6 H ₂ O | 10025-77-1 | Acros | 99 % |
| Željezo (II) klorid, FeCl ₂ × 6 H ₂ O | 13478-10-9 | Acros | 99 % |
| Klorovodična kiselina, HCl | 7647-01-0 | Carlo Erba | 37 % |
| Natrijev hidroksid, NaOH | 1310-73-2 | Kemika | p.a. |

3.3. Aparatura

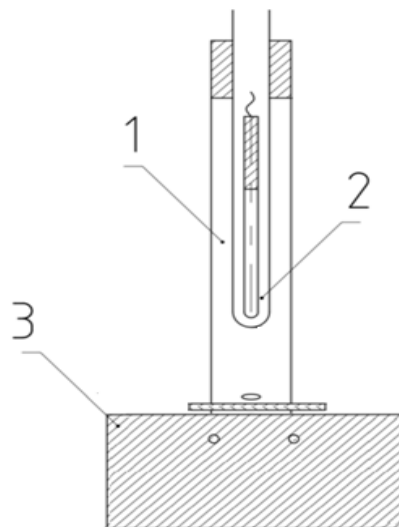
3.3.1. Fotoreaktori

Šaržni anularni fotoreaktor (R1)

U svrhu provedbe fotokatalitičkih reakcija koje se odigravaju u suspenziji ili imobiliziranom sloju fotokatalizatora korišten je R1 reaktor. Reaktor R1 jest anularni reaktor kapaciteta 100 cm³ (slika 3.6.). U osi reaktora nalazi se kvarcna cijev u kojoj se nalazi lampa, odnosno izvor zračenja. Lampe koje podržava R1 reaktor emitiraju UV-A ili UV-C zračenje u otopinu ili suspenziju koja se nalazi u reaktoru. Miješanje reakcijske smjese unutar R1 reaktora provodi se magnetskim miješalom (RET digi, IKA laboratechnik Staufen, Janke & Kunkel GmbH & Co KG tipa RET DV). Geometrijske značajke R1 reaktora prikazane su u tablici (3.3.).

Tablica 3.3. Geometrijske značajke R1 fotoreaktora:

| Parametar | Simbol | Vrijednost |
|-------------------|----------------------|------------|
| Polumjer lampe | R_L | 0,53 cm |
| Duljina lampe | L | 5,38 cm |
| Polumjer reaktora | R | 2 cm |
| Visina reaktora | H | 13,5 cm |



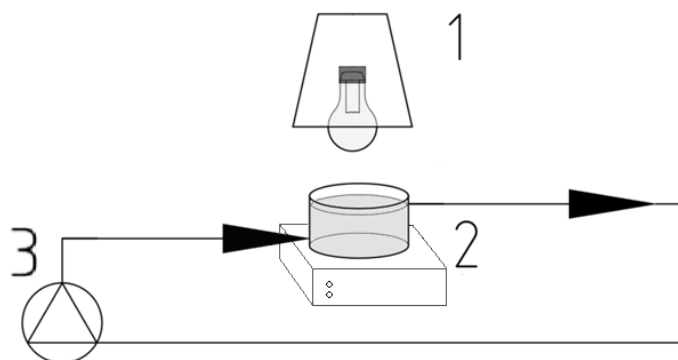
Slika 3.6. Šaržni anularni fotoreaktor R1: (1) Osvijetljeni dio reaktorskog prostora, (2) izvor zračenja koji se nalazi unutar cijevi u osi reaktora, (3) magnetska miješalica

Šaržni cilindrični fotoreaktor (ćelija) s recirkulacijom (R2)

Šaržni cilindrični fotoreaktor (R2) valjkasti je reaktor s recirkulacijom. Reaktor R2 ima valjkasti oblik jer posjeduje široku bazu u odnosu na visinu reaktora (slika 3.7.). Za razliku od R1 reaktora, reaktor R2 posjeduje izvor zračenja koji se nalazi iznad reakcijske smjese. Na taj način izbjegnuto je pregrijavanje reakcijske smjese. Zračenje koje je namijenjeno za R2 reaktor jest vidljivo (*Vis*) i simulirano sunčevo (*Sun*). Protok recirkulacije iznosi $0,07 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Geometrijske značajke reaktora prikazane su u tablici.

Tablica 3.4. Geometrijske značajke R2 fotoreaktora:

| Naziv dimenzije | Vrijednost |
|-------------------|-------------------|
| Visina reaktora | 3 cm |
| Polumjer reaktora | 4 cm |
| Volumen sustava | 40 cm^3 |
| Volumen reaktora | 37 cm^3 |



Slika 3.7. Šaržni cilindrični fotoreaktor (ćelija) s recirkulacijom (R2): izvor zračenja (1), cilindar s magnetskom miješalicom (2), pumpa za recirkulaciju (3)

3.3.2. Izvori zračenja

U tablici (3.5.) navedene su značajke lampi koje su korištene kao izvor zračenja u reaktorima R1 i R2.

Tablica 3.5. Značajke lampi korištenih u fotoreaktorima R1 i R2:

| Fotoreaktori | Tip lampe | Proizvođač | Oznaka u radu | Snaga lampe | Valna duljina | Intenzitet zračenja I_0 , $W m^{-2}$ |
|--------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------|-------------|---------------|--|
| R1 | Niskotlačna živina lampa (UV-C) | Pen Ray 90-0012-01, UVP | UV-C | 8 W | 254 nm | 126 |
| | Niskotlačna živina lampa (UV-A) | Pen Ray 90-0019-01, UVP | UV-A | 8 W | 365 nm | 91.82 |
| R2 | Kompaktna fluorescentna lampa (Sun) | Reptiglo 10,0, Exo Terra | Sun | 20 W | 290-1100 nm | 13 (UV-A), 6,5 (UV-B) |
| | Žarulja s žarnom niti (Vis) | Daylight, Osram | Vis | 100 W | 400-1100 nm | N/A |

3.3.3. Analitički postupci

Analitička oprema korištena je za praćenje koncentracije SA, kao i ukupne mineralizacije. Analitička oprema također je korištena i za karakterizaciju fotokatalizatora. U tablici (3.6.) prikazana je korištena analitička oprema.

Tablica 3.6. Analitička oprema korištena u ovom radu:

| Područje istraživanja | Izvedba fotoreaktora | Analitička metoda za praćenje SA/produkata razgradnje SA | Analitička metoda za karakterizaciju fotokatalizatora | Ostala analitička oprema |
|--|---|--|---|--|
| Istraživanje radnih uvjeta | R1 | HPLC, TOC | - | - |
| | R2 | HPLC, TOC | - | - |
| Separacija fotokatalizatora taloženjem | R1 | UV-Vis | - | Turbidimetar za praćenje uklanjanja suspendiranog fotokatalizatora |
| Imobilizacija fotokatalizatora na čvrsti nosač | R1 imobilizacija TiO ₂ na HAp | HPLC | XRD, SEM-EDS, FTIR, | - |
| | R1 imobilizacija TiO ₂ na staklu | | XRD, SEM-EDS | - |
| Dopiranje TiO ₂ fotokatalizatora i iskorištenje vidljivog dijela spektra za fotokatalitičku razgradnju SA | R2 | HPLC | XRD, Raman, TEM-EDS, UV/Vis-DSR | - |
| Matematičko modeliranje procesa fotokatalitičke razgradnje | R1 | HPLC, TOC | - | Radiometar za određivanje intenziteta zračenja |

Praćenje djelotvornosti stupnja razgradnje

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti – HPLC

Instrument za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti – HPLC (eng. *High performance liquid chromatography*) primijenjen je za praćenje koncentracije SA, kao i njezinih produkata razgradnje (2,5-dihidroksibenzojeve kiseline i 2,3-dihidroksibenzojeve kiseline). U tu svrhu korišten je navedeni instrument visoke djelotvornosti s otplinjačem (DGU) Shimadzu modular

system LC-10. Osnovne komponente sustava su kromatografska pumpa, Shimadzu LC-10ADVP, DAD UV detektor Shimadzu SPD-M10AVP, sistemski softver Shimadzu ClassVP te kolona Supelco Discovery C18 5 μm (25 cm \times 4,6 mm). SA je kvantificirana pri $\lambda = 303$ nm. Analiza je provedena binarnim protokom eluenta s mobilnom fazom otapala A i B te protokom pojedinih faza od 0,6 i 0,4 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Otapalo A sastoji se od 0,5 : 99,5 (V/V) metanol : 0,1 mmol dm^{-3} fosforne kiseline, dok otapalo B čini apsolutni metanol.

Određivanje ukupnog organskog ugljika – TOC

Stupanj mineralizacije SA određivan je putem promjene koncentracije ukupnog organskog ugljika (eng. *total organic carbon*, TOC) pomoću analizatora Shimadzu TOC V_{CPN}, koji radi na principu određivanja koncentracije razvijenog CO₂ tijekom katalitičke oksidacije uzorka pri 680 °C. Instrument je kalibriran s kalijevim hidrogen ftalatom kao standardom u rasponu od $y_C = 0,5$ do 100 mg dm^{-3} .

Spektrometrijsko određivanje SA

U svrhu praćenja koncentracije SA korišten je UV/Vis spektrofotometar (Lambda EZ 201, Perkin Elmer, Philips, USA). Određivanje koncentracije SA mjeri se pri valnoj duljini $\lambda = 303$ nm.

3.4. Ispitivanje utjecaja radnih varijabli na razgradnju salicilne kiseline

3.4.1. Utjecaj masene koncentracije fotokatalizatora i kiselost reakcijske smjese na razgradnju salicilne kiseline

Radi postizanja adsorpcijske ravnoteže, otopina SA množinske koncentracije 0,2 mol dm^{-3} dodaje se u reaktor R1, namješta se pH vrijednost na 3, 6 i 9 i miješa s fotokatalizatorom TiO₂-P25 30 min. Dobivena suspenzija s masenom koncentracijom fotokatalizatora od 0, 0,5, 1, 2, 3 i 4 g dm^{-3} miješa se u mraku 30 min. Paljenjem prethodno zagrijanog izvora zračenja započinje fotokatalitička reakcija, koja se uz miješanje provodi 60 min. Kao izvor zračenja koristi se niskotlačna živina lampa s UV-C zračenjem. Promjena koncentracije SA prati se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti pri uvjetima opisanima u poglavlju (3.3.3.). Radi

dobivanja informacija o stupnju mineralizacije provodi se mjerenje prema metodi ukupnog organskog ugljika.

U svrhu detaljnijeg istraživanja utjecaja pH na adsorpciju SA bez primjene zračenja na površini fotokatalizatora, provedeni su eksperimenti s 0,2 i 0,1 mmol dm⁻³ otopinom SA.

3.4.2. Utjecaj zračenja na razgradnju SA

Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline u fotoreaktoru R1 pri UV-A i UV-C zračenju

Radi postizanja adsorpcijske ravnoteže, otopina SA molarne koncentracije 0,2 mmol dm⁻³ i optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području, dodaje se u reaktor R1 i miješa s fotokatalizatorom TiO₂-P25. Dobivena suspenzija s masenom koncentracijom fotokatalizatora od 1 g dm⁻³ miješa se u mraku 30 min. Paljenjem izvora zračenja započinje fotokatalitička reakcija, koja se uz miješanje provodi 60 min. Zračenje se provodi primjenom niskotlačne živine lampe s UV-A ili UV-C zračenjem (tablica 3.1. i 3.5.). Promjena koncentracije SA prati se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Fotolitička razgradnja salicilne kiseline u fotoreaktoru R1 pri UV-A i UV-C zračenju

Otopina SA molarne koncentracije 0,2 mmol dm⁻³ i optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području, dodaje se u reaktora R1, miješa se i zrači 60 min primjenom niskotlačne živine lampe s UV-A ili UV-C zračenjem. Uspješnost fotolize prati se putem promjene koncentracije SA tijekom 60 min. Promjena koncentracije SA prati se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. U cilju dobivanja informacija o stupnju mineralizacije provedeno je mjerenje prema metodi ukupnog organskog ugljika (TOC).

Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline u fotoreaktoru R2 pri Vis i Sun zračenju

Radi postizanja adsorpcijske ravnoteže, otopina SA molarne koncentracije 0,2 mmol dm⁻³ (pH 3) dodaje se u reaktor R2 i miješa s fotokatalizatorom TiO₂-P25. Dobivena suspenzija s masenom koncentracijom fotokatalizatora od 1 g dm⁻³ miješa se u mraku 30 min. Paljenjem izvora zračenja započinje fotokatalitička reakcija, koja se uz miješanje provodi 60 min. Zračenje se provodi kompaktnom fluorescentnom lampom koja emitira simulirano sunčevo zračenje (*Sun*) ili žaruljom sa žarnom niti koja emitira vidljivi spektar (*Vis*) (tablica 3.1. i 3.5.). Promjena koncentracije SA prati se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Fotolitička razgradnja salicilne kiseline u fotoreктору R2 pri Vis i Sun zračenju

Otopina SA molarne koncentracije $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ (pH 3), unutar reaktora R2, miješa se i zrači 60 min. Zračenje se provodi kompaktnom fluorescentnom lampom koja emitira simulirano sunčevo zračenje (*Sun*) ili žaruljom sa žarnom niti koja emitira vidljivi spektar (*Vis*). Uspješnost fotolize prati se promjenom koncentracije SA tijekom navedenog vremena. Promjena koncentracije SA prati se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

3.5. Istraživanje djelotvornosti srebrom dopiranog fotokatalizatora u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra

Priprava srebrom dopiranog fotokatalizatora

Sinteza S1 fotokatalizatora pripremljena je na sljedeći način: 1 g komercijalnog $\text{TiO}_2\text{-P25}$ dodaje se u 100 cm^3 destilirane vode. Dobivena suspenzija sonificira se 30 min, nakon čega se dodaje $1,2 \text{ cm}^3$ kationskog tenzida (Bardac) te se nastavlja miješati na magnetskoj miješalici 30 min. Nakon toga se u suspenziju dodaje 0,21 g AgNO_3 i $2,3 \text{ cm}^3$ NH_4OH (25 % NH_3) te se nastavi miješati 12 h. Nakon miješanja, suspenzija se filtrira i suši 12 h na $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni sivi prah žari se na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 3 h.

Sinteza S2 fotokatalizatora pripremljena je na sljedeći način: 2 g komercijalnog $\text{TiO}_2\text{-P25}$, 4 cm^3 apsolutnog metanola, $3,8 \text{ cm}^3$ 0,1 M otopine AgNO_3 i 22,20 mg NaCl dodaje se u 200 cm^3 destilirane vode. Dobivena suspenzija miješa se na magnetskoj miješalici 3 h u struji dušika te uz zračenje UV lampom snage 8 W i valne duljine 365 nm. Nakon zračenja suspenzija se filtrira, a dobiveni prah ispiri se destiliranom vodom te se suši na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 12 h.

Sinteza S3 fotokatalizatora pripremljena je na sljedeći način: 0,055 g kitozana dodaje se u 25 cm^3 0,15 M otopine octene kiseline. Dobivena suspenzija miješa se na magnetskoj miješalici sve dok se ne razbistri te se dodaje 100 cm^3 0,13 M otopine NaOH. Nakon kratkog vremena miješanja naknadno se simultano dodaje 6 g komercijalnog $\text{TiO}_2\text{-P25}$ i $2,5 \text{ cm}^3$ 0,13 M AgNO_3 te se miješanje nastavlja u mraku tijekom 24 h. Nakon miješanja u mraku, suspenzija se filtrira te se dobiveni prah kalcinira 3 h na $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Istraživanje fotokatalitičkog procesa uz vidljivo zračenje (Vis)

U R2 reaktoru, uz miješanje 0,2 mmol dm⁻³ otopine SA (pH 3), dodaje se 1 g dm⁻³ fotokatalizatora (TiO₂-P25, S1, S2 ili S3 fotokatalizator). Miješanje suspenzije nastavlja se u mraku radi uspostavljanja apsorpcijske ravnoteže. Nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže, paljenjem izvora vidljivog zračenja (*Vis*) započinje fotokatalitički proces razgradnje SA. Koncentracija SA, tijekom procesa fotokatalize, mjeri se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Istraživanje fotokatalitičkog procesa uz simulirano sunčevo zračenje (Sun)

U R2 reaktoru, uz miješanje 0,2 mmol dm⁻³ otopine SA (pH 3), dodaje se 1 g dm⁻³ fotokatalizatora (TiO₂-P25, S1, S2 ili S3 fotokatalizator). Miješanje suspenzije nastavlja se u mraku radi uspostavljanja apsorpcijske ravnoteže. Nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže, paljenjem izvora simuliranog sunčevog zračenja (*Sun*) započinje fotokatalitički proces razgradnje SA.

Kratice koje označavaju fotokatalitičke procese s dopiranim fotokatalizatorom uz simulirano sunčevo i vidljivo zračenje označene su u tablici (3.7.).

Tablica 3.7. Oznaka procesa fotokatalize s dopiranim fotokatalizatorima:

| Primijenjeni fotokatalizator | Vidljivo zračenje | Sunčevo zračenje |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| S1 | <i>Vis/S1</i> | <i>Sun/S1</i> |
| S2 | <i>Vis/S2</i> | <i>Sun/S2</i> |
| S3 | <i>Vis/S3</i> | <i>Sun/S3</i> |

3.6. Istraživanje ponovne uporabe fotokatalizatora pri razgradnji salicilne kiseline

3.6.1. Postupak izdvajanja suspenzije fotokatalizatora koagulacijom i ponovna upotreba istog

Razmatrat će se separacija TiO₂-P25 fotokatalizatora iz reakcijske smjese nakon završetka procesa fotokatalize. Prethodno će se ispitati utjecaj pH na taloženje fotokatalizatora (aglomeracija TiO₂-P25 bez utjecaja koagulant). Separacija se temelji na koagulaciji i taloženju.

Utjecaj kiselosti na taloženje suspendiranog fotokatalizatora

U reaktor R1 dodaje se 100 cm³ 0,2 mmol dm⁻³ SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm⁻³ u reaktor se dodaje 0,1 g fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Paljenjem izvora zračenja započinje fotokatalitička reakcija, koja se uz miješanje provodi 60 min. Kao izvor zračenja koristi se niskotlačna živina lampa s UV-C zračenjem. Nakon isključivanja zračenja u reakcijsku suspenziju dodaje se otopina NaOH pri čemu se pH podešava na 3, 5, 6, 7 i 8. Miješanje se nastavlja 30 sekundi te se nakon toga mjeri promjena mutnoće. Promjena mutnoće mjeri se turbidimetrom kontinuirano tijekom 60 min.

Separacija taloženjem temeljena na koagulaciji sa željezovim solima

Utjecaj koncentracije koagulant i kiselosti na separaciju suspenzije fotokatalizatora za proces UV-C/TiO₂//FeCl₃

U reaktor R1 dodaje se 100 cm³ 0,2 mmol dm⁻³ SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm⁻³ u reaktor se dodaje 0,1 g fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Paljenjem niskotlačne živine lampe koja emitira UV-C zračenje započinje fotokatalitički proces. Zračenje se provodi 60 min. Nakon isključenja izvora zračenja u suspenziju se dodaje koagulant FeCl₃ × 6 H₂O u sljedećim koncentracijama: 0,63, 1,25, 1,88, 2,50 i 3,75 mmol dm⁻³. Nakon kratkog miješanja (30 s) u suspenziju se dodaje otopina NaOH radi podešavanja pH na 5, 6 i 7. Pri navedenim pH vrijednostima započinje proces stvaranja flokula željezova hidroksida koji se taloži 60 min. Stupanj taloženja mjeri se turbidimetrom.

Provedba procesa UV-C/TiO₂//FeCl₃

U reaktor R1 dodaje se 100 cm³ 0,2 mmol dm⁻³ SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm⁻³ u reaktor se dodaje 0,1 g fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Paljenjem izvora zračenja započinje fotokatalitička reakcija, koja se uz miješanje provodi 60 min. Kao izvor zračenja koristi se niskotlačna živina lampa s UV-C zračenjem.

Nakon provedenog fotokatalitičkog procesa u otopinu se dodaje FeCl₃ × 6H₂O čija koncentracija u reaktoru iznosi 1,88 mmol dm⁻³. Nakon završetka zračenja, uz intenzivno miješanje u suspenziju se dodaje otopina NaOH u svrhu podešavanja pH na 7. Miješanje se nastavi 30 sekundi te se nakon toga mjeri promjena mutnoće. Promjena mutnoće mjeri se turbidimetrom tijekom 60 min.

Radi prisutnih željezovih iona u suspenziji, koncentracija SA mjeri se spektrofotometrijski. Koncentracija SA prati se u čistoj otopini prije dodavanja fotokatalizatora ($t = -30$ min), u suspenziji nakon provedene adsorpcijske ravnoteže ($t = 0$ min), u suspenziji nakon 60 min zračenja ($t = 60$ min) i nakon završetka procesa taloženja u supernatantu ($t = 120$ min). Navedeni proces u daljnjem tekstu označavat će se kao UV-C/TiO₂//FeCl₃.

Provedba procesa FeCl₃//UV-C/TiO₂//

U reaktor R1 dodaje se 100 cm³ 0,2 mmol dm⁻³ SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm⁻³ u reaktor se dodaje 0,1 g fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Nakon 30 min miješanja u suspenziju se dodaje FeCl₃ × 6 H₂O čija koncentracija u reaktoru iznosi 1,88 mmol dm⁻³. Paljenjem izvora zračenja započinje fotokatalitička reakcija, koja se uz miješanje provodi 60 min. Kao izvor zračenja koristi se niskotlačna živina lampa s UV-C zračenjem. Nakon završetka zračenja, uz intenzivno miješanje u suspenziju se dodaje otopina NaOH u svrhu podešavanja pH na 7. Miješanje se nastavlja 30 sekundi te se nakon toga mjeri promjena mutnoće. Promjena mutnoće mjeri se turbidimetrom tijekom 60 min.

Radi prisutnih željezovih iona u suspenziji, koncentracija SA mjeri se spektrofotometrijski. Kako bi se izbjegle interferencije željezovih iona pri mjerenju apsorbancije na valnoj duljini od 300

nm, suspenzija je prethodno prije mjerenja bila podešena na pH 7, te nakon kratkog miješanja od 20 - 25 s, profiltrirana kroz membranu od 0,45 μm . Koncentracija SA mjeri se u čistoj otopini prije dodavanja fotokatalizatora ($t = -30$ min), u suspenziji nakon provedene adsorpcijske ravnoteže ($t = 0$ min), nakon 30 min zračenja ($t = 30$ min) i prije dodatka $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, u suspenziji nakon 60 min zračenja ($t = 60$ min) te nakon završetka procesa taloženja u supernatantu ($t = 120$ min). Navedeni proces u daljnjem tekstu označavat će se kao $\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$.

Provedba procesa $\text{UV-C}/(\text{TiO}_2\text{-Fe})_{\text{T}}$ uz primjenu $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

U reaktor R1 dodaje se 100 cm^3 0,2 mmol dm^{-3} SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm^{-3} u reaktor se dodaje 0,1 g fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Nakon 30 min adsorpcije u suspenziju se dodaje $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ čija koncentracija u reaktoru iznosi 1,88 mmol dm^{-3} . Fotokatalitički proces započinje paljenjem niskotlačne živine lampe s UV-C zračenjem. Dodatkom lužine (pH 7) i uz kratko miješanje odvija se separacija taloženjem.

Separacija taloženjem provodi se 60 min. Završetkom procesa dobiva se talog i supernatant. Supernatant se dekantira, a dobiveni talog ispiru demineraliziranom vodom i koristi u drugom ciklusu.

Drugi ciklus započinje dodavanjem taloga u reaktor R1 s 0,2 mmol dm^{-3} otopinom SA čija pH vrijednost iznosi 3. Zbog kiselih uvjeta, talog željezova hidroksida se otapa, a fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ otpušta se iz željezova hidroksida i tvori suspenziju. Navedeni postupak fotokatalize ponavlja se pri istim uvjetima. Taloženje u drugom ciklusu odvija se dodavanjem otopine NaOH do pH 7. Navedeni proces u daljnjem tekstu označavat će se kao $\text{UV-C}/(\text{TiO}_2\text{-Fe})_{\text{T}}$.

Provedba procesa $\text{UV-C}/(\text{TiO}_2\text{-Fe})_{\text{T}}$ uz primjenu $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

U reaktor R1 dodaje se 100 cm^3 0,2 mmol dm^{-3} SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm^{-3} u reaktor se dodaje 0,1 g fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Nakon 30 min adsorpcije u suspenziju se dodaje $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ čija koncentracija u reaktoru iznosi 1,88 mmol dm^{-3} . Fotokatalitički proces započinje paljenjem niskotlačne živine lampe s UV-C zračenjem. Nakon

završetka fotokatalitičkog procesa, dodatkom lužine (pH 7) i uz kratko miješanje odvija se separacija taloženjem nastalih flokula željezova hidroksida.

Separacija taloženjem provodi se 60 min. Završetkom procesa dobiva se talog i supernatant. Supernatant se dekantira, a dobiveni talog ispiri demineraliziranom vodom i koristi u drugom ciklusu.

Drugi ciklus započinje dodavanjem taloga u reaktor R1 s $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ otopinom SA čija pH vrijednost iznosi 3. Zbog kiselih uvjeta, talog željezova hidroksida se otapa, a fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ otpušta se iz željezova hidroksida i tvori suspenziju. Navedeni postupak zračenja ponavlja se pri istim uvjetima. Taloženje u drugom ciklusu odvija se dodavanjem otopine NaOH do pH 7. Navedeni proces u daljnjem tekstu označavat će se kao UV-C/ $(\text{TiO}_2\text{-Fe})_{\text{T}}$.

Separacija taloženjem temeljena na koagulaciji s kitozonom

Utjecaj koncentracije koagulantata i kiselosti na separaciju suspendiranog fotokatalizatora

U reaktor R1 dodaje se 100 cm^3 $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ SA optimalne pH vrijednosti koja je utvrđen na temelju istraženog području. Kako bi se dobila masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm^{-3} u reaktor se dodaje $0,1 \text{ g}$ fotokatalizatora i miješa u mraku 30 min. Nakon miješanja u mraku suspenzija se zrači 60 min s niskotlačnom živinom lampom koja emitira UV-C zračenje. Nakon završetka miješanja u suspenziju se dodaje kitozan kao koagulant u sljedećim masenim koncentracijama: $0,125$, $0,25$ i $0,625 \text{ g dm}^{-3}$. Za svaku vrijednost masene koncentracije podešava se pH na 3, 4 i 8,5 te se mjeri promjena mutnoće. Promjena mutnoće mjeri se turbidimetrom na početku i nakon 60 min taloženja kitozana.

Postupak ponovne upotrebe istaloženog fotokatalizatora temeljen na koagulaciji s kitozonom

U R1 reaktor dodaje se 100 cm^3 $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ otopine SA pH 3 i fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ čija masena koncentracija u reaktoru iznosi 1 g dm^{-3} . Suspenzija se miješa u mraku 30 min radi postizanja adsorpcijske ravnoteže. Nakon miješanja u mraku suspenzija se zrači 60 min s niskotlačnom živinom lampom koja emitira UV-C zračenje. Nakon završetka miješanja u suspenziju se dodaje kitozan ($0,25 \text{ g dm}^{-3}$) i podešava pH na 8,5. Talog koji je nastao nakon 60 min taloženja dobiva se nakon dekantiranja otopine i sušenja 50 min na $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Osušeni prah podvrgava se žarenju 120 min na $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

U drugom ciklusu, žareni se prah nakon hlađenja na sobnu temperaturu dodaje u fotoreaktor. Ponavlja se proces fotokatalize i taloženja. Dobiveni se talog suši pri jednakim uvjetima kao i u prvom ciklusu, dok se žarenje provodi 200 min pri 600 °C.

Nakon drugog žarenja, žareni fotokatalizator dodaje se u 100 cm³ 0,2 mmol dm⁻³ otopine SA pH 3 i mjeri ukupni organski ugljik. Ukupni organski ugljik mjeri se u prvom i drugom ciklusu nakon uspostave adsorpcijske ravnoteže.

3.6.2. Postupak ponovne upotrebe imobiliziranog fotokatalizatora

Razmotriti će se postupak pripreme imobiliziranog TiO₂ fotokatalizatora na čvrsti nosač. Korišteni materijali za imobilizaciju su hidroksiapatit (HAp) i staklo (stijenka reaktora).

Imobilizacija fotokatalizatora na nosač hidroksiapatita

Priprema nosača hidroksiapatita

Kao polazna sirovina za sintezu hidroksiapatita (HAp) korištena je sipina kost. Tijekom pripreme, sipine kosti su pažljivo izrezane u komadiće veličine oko 2 cm³ i tretirane vodenom otopinom natrijeva hipoklorita (NaClO, 13 % aktivni klor) tijekom 24 h kako bi se uklonila organska komponenta sipine kosti. Nakon ispiranja destiliranom vodom i sušenja, komadi sipine kosti stavljeni su u teflonsku posudu sa stehiometrijskom količinom vodene otopine amonijeva dihidrogenfosfata (NH₄H₂PO₄, 99 %) molarne koncentracije 0.6 M (molarni omjer Ca/P=1.67). Zatim, reaktor od teflona nepropusno je zatvoren i postavljen u metalnu tlačnu posudu od nehrđajućeg čelika koja je, nakon što je nepropusno zatvorena, zagrijana na 200 °C tijekom 72 h. Zagrijavanjem reaktora rezultiralo je autogenim porastom tlaka od 17 bar. Nakon hidrotermalne reakcije i hlađenja reaktora na sobnu temperaturu, uzorci su izvađeni iz teflonske posude, isprani destiliranom vodom te sušeni na 105 °C tijekom 12 h. Na taj način dobiveni su visokoporozni komadi hidroksiapatita.

Postupak nanošenja fotokatalizatora suspenzije na nosač hidroksiapatita

Pripremljeni komadići HAp-a impregniraju se s 5 %-tnom suspenzijom TiO₂-P25, u izopropanolu pomoću uređaja za vakuumsku impregnaciju. Svrha impregnacije pod vakuumom jest uklanjanje zraka iz uzorka kako bi se omogućilo potpuno prodiranje TiO₂-P25 suspenzije u pore HAp-a. Uzorci poroznog HAp-a stavljeni su u staklenu posudu, postavljeni u uređaj i

vakuimirani. Nakon postizanja vakuuma, TiO₂ suspenzija je propuštena u staklenu posudu do potpunog prekrivanja uzoraka HAp-a. Zatim je vakuum zaustavljen kako bi tlak zraka potisnuo TiO₂ suspenziju u pore uzoraka HAp-a. Uzorci HAp-a ostavljeni su u suspenziji 30 minuta. Da bi se uklonio višak suspenzije iz pora HAp-a, uzorci su postavljeni na mrežicu i ponovno vakuumirani tijekom 5 minuta. Impregnirani uzorci HAp-a sušeni su na 105 °C i pripremljeni za daljnju karakterizaciju. Navedenim postupkom imobilizacije dobivene su granule koje su označene kao TiO₂/HAp.

Karakterizacija nanesenog sloja fotokatalizatora na nosač hidroksiapatita

Hidrotermalna sinteza aragonita u HAp i prisustvo TiO₂ na površini HAp-a utvrđuje se metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD). Navedenom metodom utvrđuje se kvantitativni udio TiO₂ na nosaču hidroksiapatita.

Metodom infracrvene spektrometrije koja se provodi na uređaju FTIR utvrđuje se uspješnost sinteze hidroksiapatita, odnosno pretvorbe aragonita u HAp. FTIR analiza provodi se na nežarenim i žarenim uzorcima HAp-a.

Provedena je analiza sipine kosti, čistog HAp-a bez prisutnog TiO₂ i HAp-a s imobiliziranim TiO₂ fotokatalizatorom u svrhu utvrđivanja i provjere uspješnosti imobilizacije TiO₂ na nosač HAp-a. U tu svrhu korištena je SEM-EDS metoda. Navedena analiza provodila se i u svrhu određivanja elementarnog sastava pri čemu se primjenjivalo energetsko disperzivno spektrometrijom (SEM-EDS).

Ispitivanje ponovne upotrebe imobiliziranog fotokatalizatora na nosaču hidroksiapatita u svrhu razgradnje salicilne kiseline

Fotoreaktor R1 korišten je za provedbu fotokatalitičkih ciklusa razgradnje SA, uz imobilizirani fotokatalizator na nosaču HAp. Unutar reaktora dodaje se 0,2 mmol dm⁻³ otopina SA pri pH 7,5 (kiseli medij dovodi do otapanja HAp-a) i 10 g dm⁻³ pripremljenog fotokatalizatora. Otopina se miješa u mraku 30 min radi uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže između SA i imobiliziranog sloja TiO₂ fotokatalizatora. Fotokatalitički proces započinje paljenjem izvora UV-A zračenja. Fotokatalitički proces traje 60 min. Nakon provedenog fotokatalitičkog procesa, reaktor se ispere

3 puta destiliranom vodom i suši 60 min na 50 °C te se nakon sušenja priprema za sljedeći ciklus.

Koncentracija SA mjeri se u početnoj otopini, u otopini nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže i tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa. Kvantitativno određivanje SA mjeri se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Imobilizacija fotokatalizatora na stakleni nosač

Priprava suspenzije za nanošenje na stakleni nosač postupkom sol-gel

U erlenmeyerovu tikvicu od 150 cm³ uz miješanje redom dodati 100 cm³ etanola (96 %), 12,4 cm³ titanijeva (IV) izopropoksida (98 %), 2,1 cm³ ledene octene kiseline (99 %), 5,7 cm³ acetil acetona (99 %), 9,2 cm³ destilirane vode te nakon jedne minute miješanja dodati 2 g PEG-a. Dobivena otopina miješa se 2 h u hermetički zatvorenoj erlenmeyer tikvici. Nakon miješanja, otopina se 3 min sonificira ultrazvučnim homogenizatorom pri 30 W. Dobivena suspenzija čuva se u hermetički zatvorenoj erlenmeyer tikvici.

Postupak nanošenja suspenzije na stakleni nosač

Staklena stijenka prethodno je tretirana 15 min s NaOH (pH 12,5), a zatim 20 min destiliranom vodom. Nakon toga, stijenka se tretira 5 min s 1 M otopinom HCl te se 5 min ispiru destiliranom vodom. Nakon tretiranja, staklo se suši 1 h na 100 °C.

Pripremljena staklena podloga uranja se u TiO₂ suspenziju. Nakon 10 min staklena se podloga polagano i ravnomjerno izvlači iz suspenzije te se na sobnoj temperaturi suši 2 dana. Navedeni postupak ponavlja se još dva puta kako bi se fotokatalizator nanio u tri sloja. Nakon trećeg sloja provodi se proces žarenja u mufolnoj peći 4 h na 550 °C.

Masa TiO₂ koja se nalazi imobilizirana na staklenom nosaču određena je vaganjem staklenog nosača prije i nakon postupka nanošenja. Nakon svakog provedenog ciklusa fotokatalitičke razgradnje, stabilnost filma određena je vaganjem staklenog nosača s nanesenim filmom.

Karakterizacija nanesenog sloja fotokatalizatora na stakleni nosač

Suspenzija za nanošenje TiO₂ fotokatalizatora nanosila se i na predmetna stakalca, dimenzija 25 × 30 × 2 mm, u svrhu karakterizacije imobiliziranog sloja. Predmetna stakalca, s imobiliziranim

slojem TiO₂ fotokatalizatora, karakterizirana su pretraženom elektronskom mikroskopijom s energetsom disperzijskom spektroskopijom (SEM-EDS) prije i nakon primjene u fotokatalitičkom procesu. Uzorak za karakterizaciju na uređaju SEM-EDS pričvršćuje se na poziciji za stavljanje uzorka te se prekriva dvostrano ugljičnom vodljivom vrpcom. Uzorci nanesenog sloja fotokatalizatora sastrugani su sa predmetnog stakalca i kao takvi ispitani metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD).

Ispitivanje ponovne upotrebe imobiliziranog fotokatalizatora na staklenom nosaču u svrhu razgradnje SA

Fotoreaktor R1 korišten je u svrhu razgradnje SA s imobiliziranim slojem TiO₂ fotokatalizatora. Naneseni sloj fotoreaktora nalazi se na unutarnjoj stijenci R1 fotoreaktora. Unutar reaktora dodaje se 0,2 mmol dm⁻³ otopina SA pri pH 3. Otopina se miješa u mraku 30 min radi uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže između SA i imobiliziranog sloja TiO₂ fotokatalizatora. Fotokatalitički proces započinje paljenjem izvora UV-A zračenja. Fotokatalitički proces traje 60 min. Nakon provedenog fotokatalitičkog procesa, reaktor se ispere 3 puta destiliranom vodom i suši 10 min na 50 °C te se nakon sušenja priprema za sljedeći ciklus.

Koncentracija SA mjeri se u početnoj otopini, u otopini nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže i tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa. Kvantitativno određivanje SA mjeri se metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Nakon svakog provedenog ciklusa fotokatalize, izvagana je masa fotoreaktora R1 u svrhu ispitivanja stabilnosti fotokatalitičkog imobiliziranog sloja.

3.7. Karakterizacija fotokatalizatora

3.7.1. Kvalitativno i kvantitativno određivanje kristalnih faza u uzorcima rendgenskom difrakcijom

Nežareni i žareni hidroksiapatit, hidrotermalno sintetiziran hidroksiapatit, srebrom dopirani TiO₂ i TiO₂ imobiliziran na hidroksiapatitu (TiO₂/HAp) te na staklu, karakterizirani su rendgenskom difrakcijom (eng. X-ray diffraction – XRD). U tu svrhu korišten je difraktometar Shimadzu XRD 6000, pri čemu je analiza provedena uz zračenje Cu K_α valne duljine. Difraktogrami su snimani u

rasponu kuteva 2θ od 5° do 70° , s korakom od $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Napon na anodi iznosio je 40 kV, a struja 30 mA. Identifikacija kristalnih faza provedena je usporedbom eksperimentalnih difraktograma s podacima JCPDS (engl. *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*), koristeći kartice 74-0565 za HAp i 21-1276 za TiO_2 .

Kvantitativno određivanje TiO_2 u TiO_2/HAp provedeno je metodom poznatog dodatka. Iz difraktograma baždarnih smjesa s različitim udjelom dodanog TiO_2 , $w_{\text{TiO}_2} = 0\%$, 1% , 2% i 5% , integrirane su površine maksimuma najvećih intenziteta. U slučaju HAp-a radi se o maksimumu pri $2\theta = 25,7^\circ$, a za TiO_2 pri $2\theta = 25,2^\circ$ i $27,3^\circ$. Iz omjera integriranih površina difrakcijskih maksimuma za TiO_2 i HAp u ovisnosti o udjelu poznatog dodatka (TiO_2) može se odrediti udio TiO_2 .

TiO_2 fotokatalizator nanesen na staklene nosače karakteriziran je struganjem dobivenog sloja imobiliziranog TiO_2 s predmetnog stakalca dimenzija $25 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.

3.7.2. Karakterizacija uzoraka pretražnom i transmisijском elektrоnskom mikroskopijom

Morfologija TiO_2/HAp kompozitnog skeleta te TiO_2 fotokatalizatora imobiliziranog na staklenu površinu karakterizirana je pretražnom elektrоnskom mikroskopijom (eng. *scanning electron microscopy* – SEM), uz energetske disperzivnu spektroskopiju (eng. *energy dispersive X-ray spectroscopy* – EDS). Uzorci su prije snimanja napareni zlatom, dok su mikrografije snimljene pomoću TESCAN VEGA TS5136LS pretražnog elektrоnskog mikroskopa. Za ispitivanje morfologije imobiliziranog sloja TiO_2 na staklenoj stjenici reaktora također je korišten FEQ SEM Quanta 250 FEI pretražni elektrоnski mikroskop, također opremljen s EDS-om.

Transmisijским elektrоnskim mikroskopom visoke razlučivosti (HRTEM), Philips CM200-FEG, karakterizirani su uzorci srebrom dopiranih TiO_2 fotokatalizatora, s ciljem utvrđivanja prisutnosti elementarnog srebra. Navedeni TEM također je opremljen s EDS-om. Priprema uzorka za karakterizaciju TEM-om uključuje suspendiranje uzorka fotokatalizatora u kloroformu pomoću ultrazvučne energije. Kap suspenzije prenosi se na ugljikom presvučeno postolje te se, nakon sušenja na zraku, provodi snimanje uzorka.

3.7.3. Karakterizacija uzoraka spektroskopskim metodama

Utjecaj žarenja pri 500 °C na promjenu kemijskog sastava HAp i TiO₂/HAp ispitan je infracrvenom spektrometrijom s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR). Analiza je provedena pomoću Bruker VERTEX 70 FTIR-a, opremljenog s dodatkom za prigušenu ukupnu refleksiju (eng. *attenuated total reflectance* – ATR).

Dopirani uzorci karakterizirani su Ramanovom spektrometrijom, kako bi se ustanovilo nastaju li defekti u kristalnoj rešetci fotokatalizatora tijekom provedbe fotokatalitičke reakcije razgradnje salicilne kiseline. U tu svrhu korišten je Horiba Jobin-Yvon T64000 Raman spektrometar.

Uzorci su također karakterizirani s UV/Vis difuzijsko reflektivnom spektrometrijom (eng. *diffuse-reflectance spectroscopy* – DRS), koja se provodila na instrumentu Shimadzu UV-3101PC. Spektri su snimljeni pri sobnoj temperaturi, u rasponu valnih duljina od 200-800 nm. Barijev sulfat korišten je kao referentni materijal. Snimljeni difuzijsko reflektivni spektri prikazani su kao refleksija „beskonačnog tankog“ sloja uzorka na podlozi, R (%).

3.8. Matematičko modeliranje fotoreaktora

3.8.1. Matematički model razgradnje salicilne kiseline za različite izvedbe fotoreaktor

Matematički model razgradnje SA za fotoreaktor R1 sa suspendiranim fotokatalizatorom, prema pretpostavci konstantne temperature reakcijske smjese (24 ± 3,2 °C) i konstantnog intenziteta zračenja (za UV-C 126 ± 4,3 W m⁻² i UV-A 92 ± 3,9 W m⁻²), može se opisati kinetičkim modelom prvog reda kako slijedi:

$$\frac{-dc_{sa}}{dt} = k_{R1} \cdot c_{sa} \quad (3.2.)$$

Rješenje diferencijalne jednačbe (3.2.) dobiva se:

$$c_{sa} = e^{-k_{R1} \cdot t} \cdot c_{sa,0} \quad (3.3.)$$

gdje c_{sa} predstavlja koncentraciju SA (mmol dm⁻³) u vremenu t (min), k_{R1} je konstanta brzine reakcije prvog reda (min⁻¹) za reaktor R1 i $c_{sa,0}$ početna koncentracija SA (mmol dm⁻³). Za

ispitivanja koja se provode u R1 fotoreaktoru bez prisutnosti fotokatalizatora, odnosno za fotolitička ispitivanja, konstanta brzine kemijske reakcije k_{R1} zamjenjuje se konstantom brzine fotolitičke reakcije $k_{f,R1}$ (min^{-1}).

Za fotokatalitičke procese koji se odvijaju u fotoreaktoru R1, a kod kojih je izražen utjecaj fotolize, jednačba (3.2.) ima sljedeći oblik:

$$\frac{-dc_{sa}}{dt} = k_{R1} \cdot c_{sa} + k_{f,R1} \cdot c_{sa} \quad (3.4.)$$

Rješenjem diferencijalne jednačbe (3.4.) dobiva se:

$$c_{sa} = e^{(-k_{R1} - k_{f,R1}) \cdot t} \cdot c_{sa,0} \quad (3.5.)$$

Matematički model koji opisuje razgradnju SA u fotoreaktoru R2 sličan je kao i za fotoreaktor R1. S obzirom na recirkulaciju, dio reaktorskog sustava R2 nije izložen zračenju. Uzimajući u obzir neozračeni dio reaktora, jednačba (3.2.) može se prikazati sljedećim izrazom:

$$\frac{-dc_{sa}}{dt} \cdot \frac{V}{V_r} = k'_{R2} \cdot c_{sa} \quad (3.6.)$$

gdje V predstavlja ukupni volumen reaktora (dm^3), V_r volumen samo ozračenog dijela fotoreaktora R2 (dm^3), a k'_{R2} korigiranu konstantu brzine razgradnje za R2 reaktor (min^{-1}) [104]. Za ispitivanja koja se provode u R2 fotoreaktoru bez prisutnosti fotokatalizatora, odnosno za fotolitička ispitivanja, korigirana konstanta brzine kemijske reakcije k'_{R2} zamjenjuje se konstantom korigirane brzine fotolitičke reakcije $k'_{f,R2}$ (min^{-1}).

Rješenjem diferencijalne jednačbe (3.6.) dobiva se:

$$c_{sa} = e^{-k'_{R2} \cdot \frac{V_r}{V} \cdot t} \cdot c_{sa,0} \quad (3.7.)$$

Za fotokatalitičke procese koji se odvijaju u fotoreaktoru R2, a kod kojih je izražen utjecaj fotolize, jednačba (3.7.) ima sljedeći oblik:

$$\frac{-dc_{sa}}{dt} \cdot \frac{V}{V_r} = k'_{R2} \cdot c_{sa} + k'_{f,R2} \quad (3.8.)$$

Rješenjem diferencijalne jednačbe (3.8.) dobiva se:

$$c_{sa} = e^{(-k'_{R2} - k'_{f,R2}) \cdot \frac{V_r}{V} \cdot t} \cdot c_{sa,0} \quad (3.9.)$$

Međutim, u ovom radu prikazani su procesi razgradnje SA u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Proces koji se provode s imobiliziranim slojem jesu procesi razgradnje SA u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim slojem TiO₂ na nosaču hidroksiapatita (TiO₂/HAp) i staklenoj stijenci fotoreaktora R1 (TiO₂/St).

Budući da navedeni reaktorski procesi nemaju jednaku imobiliziranu masu fotokatalizatora u svakom od sustava (TiO₂/HAp i TiO₂/St), u tom slučaju matematički model u obzir uzima masu fotokatalizatora koja se nalazi u fotoreaktoru:

$$\frac{-dc_{sa}}{dt} \cdot \frac{V}{m_{cat}} = k'_{\gamma,R1} \cdot c_{sa} \quad (3.10.)$$

gdje je m_{cat} masa fotokatalizatora koji se nalazi u reaktoru (g). Budući da se omjer mase fotokatalizatora (m_{cat}) i volumena reakcijske smjese (V) može prikazati kao masena koncentracija fotokatalizatora γ (g dm⁻³), rješenjem diferencijalne jednačbe (3.10.) dobiva se:

$$c_{sa} = e^{-k'_{\gamma,R1} \cdot \gamma \cdot t} \cdot c_{sa,0} \quad (3.11.)$$

gdje $k'_{\gamma,R1}$ predstavlja korigiranu konstantu brzine reakcije prvog reda (dm³ g⁻¹ min⁻¹) [104].

Procjena konstante brzine kemijske reakcije određena je lineariziranjem jednačbi (3.3.), (3.5.), (3.7.), (3.9.) i (3.11.) te je uz pomoć programa *Microsoft Excel 2010*. pomoću eksperimentalnih podataka i poznatih parametara ($c_{sa,0}$, γ , V_r i V) procijenjena konstanta brzine kemijske reakcije (k_{R1} , $k_{f,R1}$, k'_{R2} , $k'_{f,R2}$ i $k'_{\gamma,R1}$).

3.8.2. Matematički model reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora uz kinetiku neovisnu o geometriji reaktora

Razvoj matematičkog modela za R1 fotoreaktor s imobiliziranim slojem fotokatalizatora

U uvodnom dijelu rada prikazan je kinetički izraz (2.35.) čija je konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje neovisna o konstanti adsorpcije (K_i), konstanti fotolize (k_f), koncentraciji SA

(c_{sa}) i volumetrijskoj brzini adsorpcije fotona (e_a). Međutim, takav izraz odnosi se na kinetiku koja bi se odigravala sa suspendiranim fotokatalizatorom. Kod eksperimenta s imobiliziranim fotokatalizatorom uzete su u obzir određene pretpostavke. Adsorpcija SA je zanemariva na imobiliziranom sloju fotokatalizatora (mjerjenjem nije utvrđena prisutnost adsorpcije SA nad imobiliziranim fotokatalizatorom), intenzitet zračenja lampe je konstantan tijekom cijelog perioda fotokatalize ($91,8 \pm 5 \text{ W m}^{-2}$), tijekom fotokatalize nije prisutna fotoliza SA ($k_{UV-A} = 0 \text{ min}^{-1}$), a tijekom fotokatalize temperatura reakcijske smjese je konstantna ($26 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Prema navedenim pretpostavkama, dobivamo opći kinetički izraz na koji je dodan fluks fotona:

$$r_{sa} = \frac{dc_{sa}}{dt} = -k_{sa} (\mu \cdot I_{tf,z})^\beta c_{sa} \quad (3.12.)$$

Prema jednadžbi (3.12.), apsorpcijski koeficijent, μ (m^{-1}), u primijenjenom spektralnom području (UV-A) izračunat je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\mu = \frac{1}{\delta_{TiO_2}} \ln\left(\frac{1}{T_{zr}}\right) \quad (3.13.)$$

gdje T_{zr} (%) predstavlja propusnost zračenja, dok δ_{TiO_2} (m) predstavlja debljinu imobiliziranog TiO_2 sloja, a određen je pomoću SEM analize. Propusnost primijenjenog UV-A zračenja kroz imobilizirani sloj TiO_2 određena je radiometrijskim mjerenjem. Mjerenje se provodi na način da je senzor UV-A zračenja postavljen izvan reaktora, gdje je mjerena propusnost zračenja samog stakla reaktora bez imobiliziranog sloja TiO_2 i na isti način uspoređena sa nanesenim slojem TiO_2 na stijenci reaktora. Propusnost imobiliziranog TiO_2 sloja određena je prema sljedećoj jednadžbi:

$$T_{zr} = \left(1 - \frac{I_{staklo} - I_{TiO_2}}{I_{staklo}}\right) \cdot 100\% \quad (3.14.)$$

Prema jednadžbi (3.12.), $I_{f,z}$ (W m^{-2}) označava fluks fotona koji pada na površinu nanesenog filma uzduž visine reaktora (z koordinata u reaktorskom prostoru), a β označava red reakcije koji u obzir uzima apsorpciju zračenja. Kao rezultat uvođenja izraza $(\mu I_{f,z})^\beta$ u kinetički model,

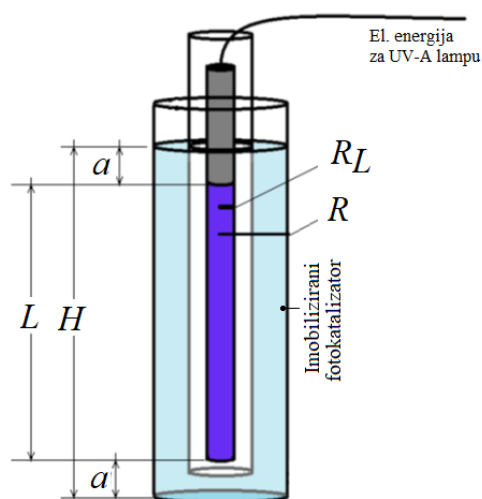
konstanta brzine kemijske reakcije postaje neovisna o uvjetima zračenja i primijenjenom katalizatoru.

Izvor zračenja predstavljen je kao duguljasta tanka cijev ili cijev nalik idealnom cilindru, čiji je omjer radijusa naspram dulje zanemariv (navedeni omjer polumjera i duljine R_1 fotoreaktora iznosi 0,15). Lampa se može opisati kao linijski izvor zračenja kod kojega svaka točka emitira zračenje u svim smjerovima izotropno (eng. *Linear Source Spherical Emission, LSSE model*) [104].

Fluks upadnog zračenja fotona na unutarnjoj strani vanjske stijenke reaktora (na površini tankog filma) može se prikazati sljedećim izrazom [268]:

$$I_{tf,z} = \frac{I_0 R_L}{2R} \left\{ \arctan \left[\left(\frac{z-a}{R} \right) \right] - \arctan \left[\left(\frac{z-a-L}{R} \right) \right] \right\} \quad (3.15.)$$

gdje I_0 predstavlja intenzitet zračenja izmjeren na stijenci zida lampe, R_L i L predstavljaju radijus i duljinu lampe (m), a (m) predstavlja parametar geometrijskog dizajna za idealno centriranu lampu $(H-L)/2$ (slika 3.8.) u anularnom reaktoru, dok z predstavlja aksijalnu koordinatu (H). Radijus reaktora (R (m)) zapravo je distanca od lampe do imobiliziranog TiO_2 sloja ($R + \delta_{ATF} = R$).



Slika 3.8. Prikaz parametara geometrije fotokatalitičkog reaktora R1: H) visina reakcijske otopine (aksijalna koordinata), L) dužina izvora zračenja, a) duljina koja spaja gornji rub izvora zračenja i visinu reakcijske otopine ili duljina koja spaja donji rub izvora zračenja s dnom reaktora, R_L) radijus lampe, R) radijus fotokatalitičkog reaktora R1

Sljedeći model zračenja primijenjen u ovom radu koristi model ekstenzivnog oblika površinske difuzije (eng. *extensive source superficial difuz emission model*). Osnovna pretpostavka takvog ESSDE modela jest ta da se zračenje emitira jednakim intenzitetom u obliku sfera, od radijusa R_L te od jednog do drugog kraja lampe [268]. Prema tome, upadni fluks fotona na imobilizirani TiO_2 fotokatalizator može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$I_{tf,z} = I_0 \frac{R_L}{2R} \left[\frac{z-a}{\sqrt{R^2 + (z-a)^2}} - \frac{z-a-L}{\sqrt{R^2 + (z-a-L)^2}} \right] \quad (3.16.)$$

$I_{tf,z}$ određen je prema jednadžbi (3.16.) te je kao prosječna vrijednost od ukupne visine reaktora (z koordinata) iskorišten za računanje ukupnog intenziteta (jednadžba 3.17.). Dobivena jednadžba koristi se za modeliranje fotokatalitičke oksidacije SA.

$$I_{tf} = \frac{1}{H} \int_{z_1}^{z_2} I_{tf,z} dz \quad (3.17.)$$

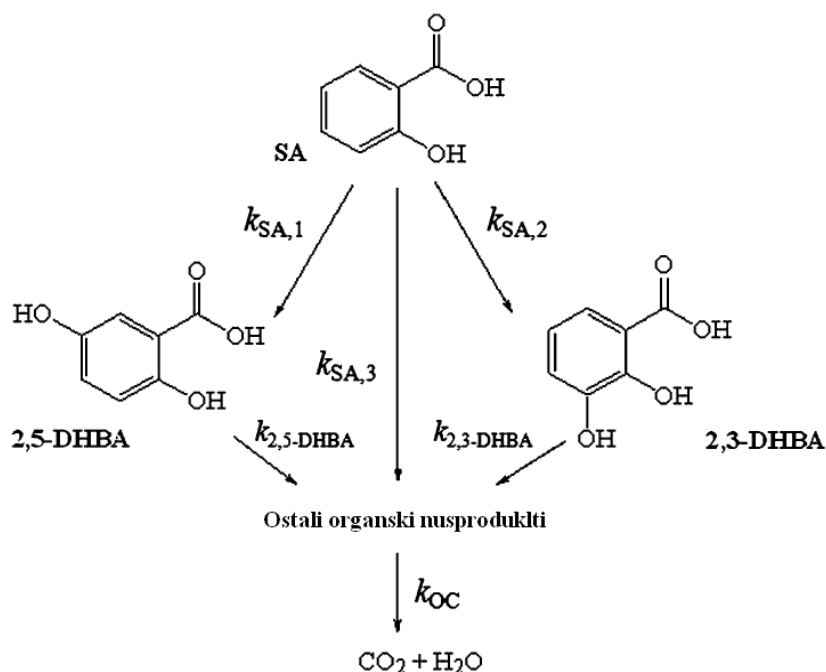
Rješenjem integrala jednadžbe (3.17.) dobiva se:

$$I_{tf} = \frac{I_0 R_L}{2 H R} \left(\sqrt{R^2 + (\alpha + L - z_1)^2} - \sqrt{a^2 + R^2 - 2 a z_1 + z_1^2} - \sqrt{R^2 + (\alpha + L - z_2)^2} - \sqrt{a^2 + R^2 - 2 a z_2 + z_2^2} \right) \quad (3.18.)$$

gdje z_1 i z_2 označavaju aksijalnu koordinatu najniže i najviše točke R1 fotoreaktora.

Procjena konstante brzine fotokatalitičke razgradnje

Prema razgradnom mehanizmu prikazan slikom (3.9.) prikazana je razgradnja početnog spoja SA na glavne nusprodukte (2,5-DHBA i 2,3-DHBA) te na ostale organske nusprodukte (OC). Procjena konstante brzine reakcije provodi se s obzirom na promjenu koncentracije SA (modelno onečišćivalo), 2,5-DHBA, 2,3-DHBA (glavni nusprodukti), kao i promjenu koncentracije ostalih organskih nusprodukata (OC). U ovom radu, ostale organske nusprodukte čini grupa spojeva kao što su katehol, resorcinol i hidrokinon te ostali organski spojevi koji nastaju tijekom vremena fotokatalize [254]. Svaki od navedenih ostalih organskih nusprodukata ima koncentraciju nižu od limita kvantifikacije metode te se, iz tog razloga, praćenje koncentracije ostalih organskih nusprodukata provodi mjerenjem prema metodi ukupnog organskog ugljika u kombinaciji s metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.



Slika 3.9. Prikaz kemijske reakcije fotokatalitičke razgradnje SA na glavne nusprodukte i organske nusprodukte u R1 fotoreaktoru s imobiliziranim TiO₂ fotokatalizatorom ($c_{sa} = 0,2$ mmol dm⁻³, pH = 4, UV-A zračenje)

Prema navedenom, koncentracija OC tijekom vremena prati se metodom određivanja ukupnog organskog ugljika u kombinaciji s bilancom SA i glavnim nusproduktima razgradnje SA (2,5-DHBA i 2,3-DHBA):

$$c_{OC} = c_{ukupni,c} - 7 \cdot (c_{sa} + c_{2,5-DHBA} + c_{2,3-DHBA}) \quad (3.19.)$$

gdje je c_{OC} (mmol dm⁻³) množinska koncentracija ugljika od ostalih organskih nusprodukata u vremenu t (min), $c_{ukupni,c}$ (mmol dm⁻³) množinska koncentracija ugljika izmjerena u reakcijskoj otopini u vremenu t , $c_{2,5-DHBA}$ (mmol dm⁻³) množinska koncentracija 2,5-DHBA u reakcijskoj otopini u vremenu t i $c_{2,3-DHBA}$ (mmol dm⁻³) množinska koncentracija 2,3-DHBA u reakcijskoj otopini u vremenu t . Koncentracija SA, kao i 2,5-DHBA i 2,3-DHBA, mjerena je metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Matematički modeli koji opisuju promjenu SA, 2,5-DHBA, 2,3-DHBA i OC tijekom vremena mogu se prikazati sljedećim diferencijalnim jednadžbama:

$$\frac{dc_{sa}}{dt} = - (k_{sa,1} + k_{sa,2} + k_{sa,3}) ((\mu \cdot I_{tf})^{0,5} \cdot c_{sa}) \quad (3.20.)$$

$$\frac{dc_{2,5-DHBA}}{dt} = - (k_{sa,1} \cdot c_{sa} - k_{2,5-DHBA} \cdot c_{2,5-DHBA}) (\mu \cdot I_{tf})^{0,5} \quad (3.21.)$$

$$\frac{dc_{2,3-DHBA}}{dt} = - (k_{sa,2} \cdot c_{sa} - k_{2,3-DHBA} \cdot c_{2,3-DHBA}) (\mu \cdot I_{tf})^{0,5} \quad (3.22.)$$

$$\frac{dc_{oc}}{dt} = (k_{sa,3} \cdot c_{sa} + k_{2,5-DHBA} \cdot c_{2,5-DHBA} + k_{2,3-DHBA} \cdot c_{2,3-DHBA} - k_{oc} \cdot c_{oc}) (\mu \cdot I_{tf})^{0,5} \quad (3.23.)$$

Rješenja diferencijalnih jednadžbi (3.20. – 3.23.) mogu se prikazati jednadžbama (3.24.– 3.27.). Prema navedenom, rješenje diferencijalne jednadžbe (3.20.), koje se odnosi na primjenu koncentracije SA u vremenu t , prikazano je jednadžbom (3.24.):

$$c_{sa} = c_{sa,0} \cdot e^{- (k_{sa,1} + k_{sa,2} + k_{sa,3}) (\mu \cdot I_{tf})^{0,5} \cdot t} \quad (3.24.)$$

Prema navedenoj jednadžbi (3.24.), c_{sa} i $c_{sa,0}$ predstavljaju koncentraciju SA u vremenu t i $t = 0$ min. Konstante brzine razgradnje $k_{sa,1}$, $k_{sa,2}$ i $k_{sa,3}$ ($m^{1,5} \text{ min}^{-1} \text{ W}^{-0,5}$) predstavljaju konstantu brzine čija suma prikazuje razgradnju SA.

Prema navedenom, rješenje diferencijalne jednadžbe (3.21.), koje se odnosi na promjenu koncentracije 2,5-DHBA u vremenu t , prikazano je jednadžbom (3.25.):

$$c_{2,5-DHBA} = \frac{ \left(1 - e^{-k_{2,5-DHBA} (\mu \cdot I_{tf})^{0,5} \cdot t} \right) k_{sa,1} \cdot c_{sa} }{ k_{2,5-DHBA} } \quad (3.25.)$$

Prema navedenoj jednadžbi (3.25.), $c_{2,5-DHBA}$ predstavlja koncentraciju 2,5-DHBA u vremenu t . Treba napomenuti da koncentracija 2,5-DHBA u trenutku $t = 0$ min ima vrijednost 0 mmol dm^{-3} te iz tog razloga pojednostavnjuje izraz (3.25.). $k_{2,5-DHBA}$ ($m^{1,5} \text{ min}^{-1} \text{ W}^{-0,5}$) predstavlja konstantu brzine razgradnje 2,5-DHBA.

Prema navedenom, rješenje diferencijalne jednadžbe (3.22.), koje se odnosi na primjenu koncentracije 2,3-DHBA u vremenu t , prikazano je jednadžbom (3.26.):

$$c_{2,3-DHBA} = \frac{\left(1 - e^{-k_{2,3-DHBA} (\mu \cdot I_{tf})^{0.5} \cdot t}\right) k_{sa,2} \cdot c_{sa}}{k_{2,3-DHBA}} \quad (3.26.)$$

Prema navedenoj jednadžbi (3.26.) c_{OC} predstavlja koncentraciju ostalih organskih nusprodukata u vremenu t . Slično kao i u izrazima (3.25.) i (3.26.), koncentracija nusprodukata u $t = 0$ min iznosi 0 mmol dm^{-3} , što također pojednostavljuje izraz (3.27.). $k_{OC} (\text{m}^{1.5} \text{ min}^{-1} \text{ W}^{-0.5})$ predstavlja konstantu brzine razgradnje organskih nusprodukata.

$$c_{oc} = \frac{e^{-k_{oc} (\mu \cdot I_{tf})^{0.5} \cdot t} \left(-1 + e^{k_{oc} (\mu \cdot I_{tf})^{0.5} \cdot t}\right)}{k_{oc}} (c_{2,5-DHBA} \cdot k_{2,5-DHBA} + c_{2,3-DHBA} \cdot k_{2,3-DHBA} + c_{sa} \cdot k_{sa,3}) \quad (3.27.)$$

Procjena konstante brzine razgradnje za SA, 2,5-DHBA, 2,3-DHBA, kao i za grupu ostalih organskih nusprodukata ($k_{sa,1}$, $k_{sa,2}$, $k_{sa,3}$, $k_{2,5-DHBA}$, $k_{2,3-DHBA}$ i k_{OC}), provodi se primjenom softvera *Excel 2016* (uz pomoć naredbe *Solver*). Navedena procjena zasniva se na minimiziranju sume svih kvadrata razlika između eksperimentalnih određenih vrijednosti i vrijednosti dobivenih prema modelu. Prema tome, kriterij procjene mora zadovoljavati uvjet:

$$\sum_{t=0 \text{ min}}^{t=1800 \text{ min}} (c_{exp,t} - c_{model,t})^2 = \text{minimum} \quad (3.28.)$$

gdje $c_{exp,t}$ i $c_{model,t}$ predstavljaju koncentraciju (SA, 2,5-DHBA, 2,3-DHBA ili organskih nusprodukata) određenu u eksperimentu i modelu u jednakom vremenu t . Suma (Σ) se odnosi na sve izmjerene i procijenjene točke tijekom eksperimenta koji traje $t = 1800$ min.

Prema navedenom, minimalna vrijednost suma svih kvadratnih razlika između eksperimenta i modela za SA vrijedi:

$$\sum_{t=0 \text{ min}}^{t=1800 \text{ min}} (c_{sa,exp,t} - c_{sa,model,t})^2 = \text{minimum} \quad (3.29.)$$

gdje $c_{sa,model,t}$ predstavlja koncentraciju SA procijenjenu modelom u vremenu t .

Za 2,5-DHBA vrijedi:

$$\sum_{t=0 \text{ min}}^{t=1800 \text{ min}} (c_{2,5-DHBA,exp,t} - c_{2,5-DHBA,model,t})^2 = \text{minimum} \quad (3.30.)$$

gdje $c_{2,5-DHBA,model,t}$ predstavlja koncentraciju 2,5-DHBA procijenjenu modelom u vremenu t .

Za 2,3-DHBA vrijedi:

$$\sum_{t=0 \text{ min}}^{t=1800 \text{ min}} (c_{2,3-DHBA,exp,t} - c_{2,3-DHBA,model,t})^2 = \text{minimum} \quad (3.31.)$$

gdje $c_{2,3-DHBA,model,t}$ predstavlja koncentraciju 2,3-DHBA procijenjenu modelom u vremenu t .

Za ostale organske nusprodukte vrijedi:

$$\sum_{t=0 \text{ min}}^{t=1800 \text{ min}} (c_{oc,exp,t} - c_{oc})^2 = \text{minimum} \quad (3.32.)$$

gdje $c_{oc,model,t}$ predstavlja koncentraciju ostalih nusprodukata procijenjenu modelom u vremenu t .

4. Rezultati i rasprava

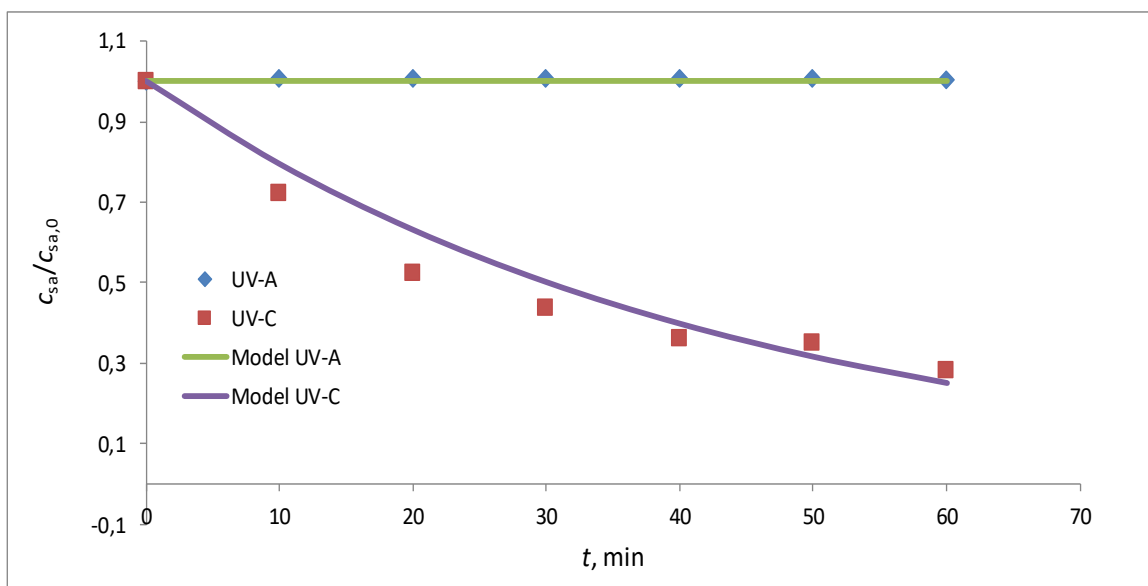
4.1. Utjecaj radnih varijabli na razgradnju salicilne kiseline

U nastavku će biti prikazani rezultati fotokatalitičke razgradnje SA provedene primjenom suspendiranog $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora te rezultati fotolitičke razgradnje. Eksperimenti su provedeni primjenom UV-A, UV-C, simuliranim sunčevim (*Sun*) i vidljivim (*Vis*) zračenjem. Zbog tehničkih ograničenja, simulirano sunčevo i vidljivo zračenje koristit će se u reaktoru R2, dok je primjena ultraljubičastog A i C zračenja korištena u reaktoru R1.

4.1.1. Utjecaj zračenja na razgradnju salicilne kiseline

Utjecaj UV-A i UV-C zračenja na razgradnju salicilne kiseline

Rezultati fotolitičke razgradnje SA prikazani su na slici (4.1.):



Slika 4.1. Prikaz promjene koncentracije SA tijekom 60 min fotolize. Fotolitička razgradnja $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ SA pri pH 3 uz UV-A i UV-C zračenje u fotoreaktoru R1

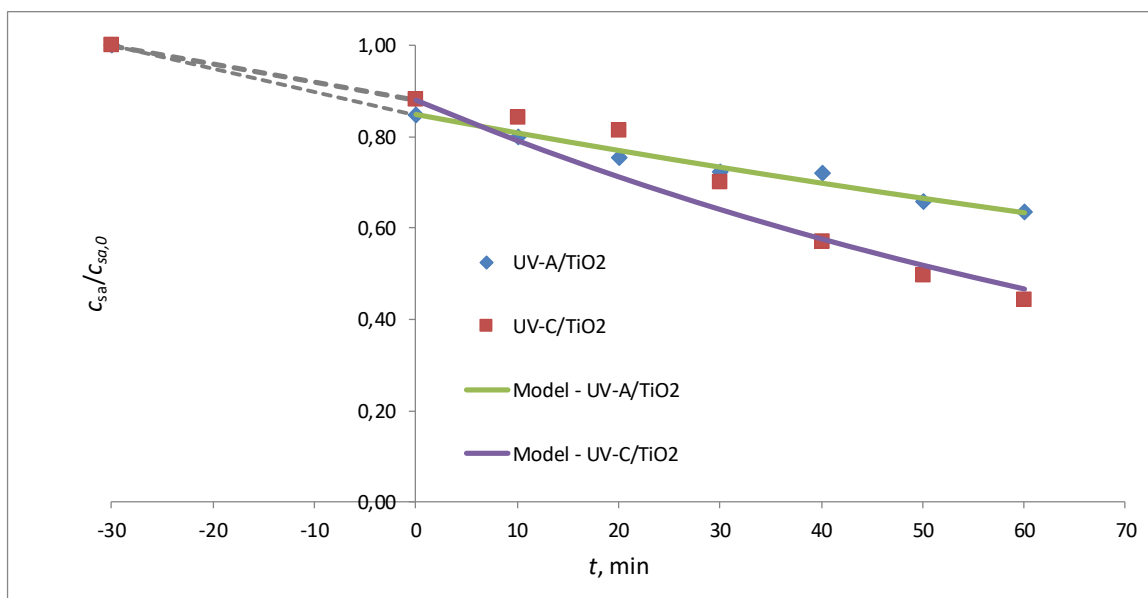
Procijenjene konstante brzine kemijske reakcije za procese fotolitičke razgradnje SA prikazane su u tablici (4.1.).

Tablica 4.1. Prikaz procijenjene konstante razgradnje prvog reda za SA za fotolitičke procese razgradnje $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ SA pri pH 3 uz UV-A i UV-C zračenje u reaktoru R1. Fotolitička razgradnja provodila se 60 min:

| Fotoliza | $k_{f,R1}, \text{min}^{-1}$ | R^2 |
|----------|-----------------------------|--------|
| UV-A | 0 | 1 |
| UV-C | 0,023 | 0,9188 |

Iz tablice (4.1.) i slike (4.1.) vidljivo je da u reaktoru R1 najveći utjecaj na fotolitičku razgradnju ima UV-C zračenje, dok kod primjene UV-A zračenja ne dolazi do kemijske reakcije fotolitičke razgradnje SA.

Rezultati fotokatalitičke rezgradnje SA uz fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ prikazani su na slici (4.2.):



Slika 4.2. Prikaz promjene koncentracije SA u vremenu za dva fotokatalitička procesa: UV-A/ TiO_2 i UV-C/ TiO_2 . Početni uvjeti procesa su: $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ pri pH 3 uz UV-A i UV-C zračenje u reaktoru R1. Početni pad koncentracije SA pripisuje se adsorpciji SA od strane fotokatalizatora (-30 do 0 min); u trenutku 0 min započinje fotokataliza i traje 60 min.

Procijenjene konstante brzine kemijske reakcije za procese fotokatalitičke razgradnje SA prikazane su u tablici (4.2.).

Tablica 4.2. Prikaz procijenjene konstante razgradnje prvog reda za SA za fotokatalitičke procese razgradnje $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ uz UV-A i UV-C zračenje u reaktoru R1. Fotokatalitička razgradnja trajala je 60 min (nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže od 30 min):

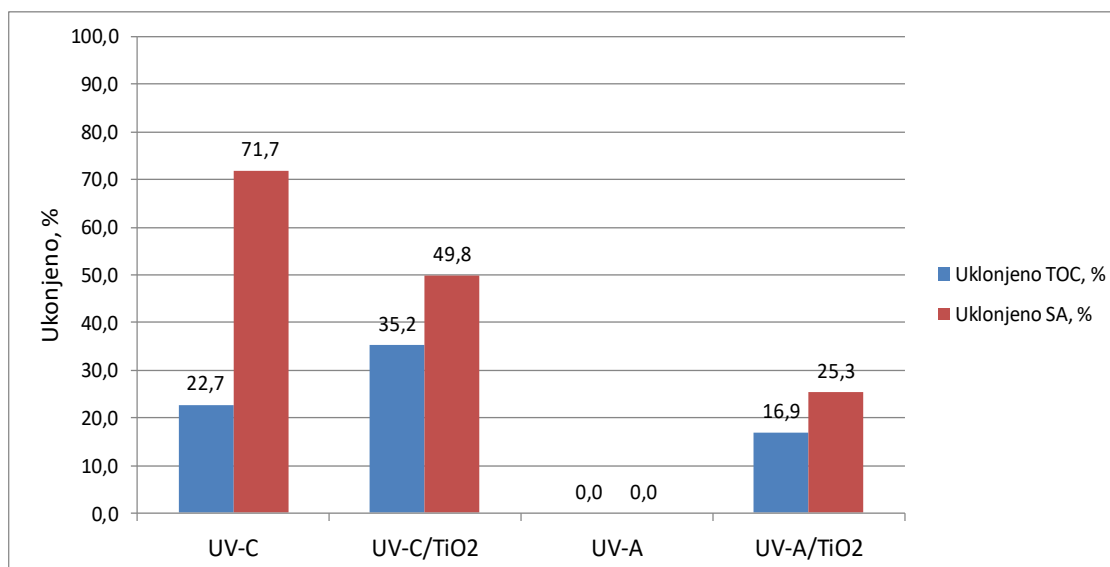
| Fotokataliza | k_{R1}, min^{-1} | R^2 |
|-----------------------|---------------------------|--------|
| UV-A/TiO ₂ | 0,0049 | 0,9676 |
| UV-C/TiO ₂ | 0,0106 | 0,9252 |

Proces fotolize UV-C ima utjecaj na razgradnju SA ($k = 0,023 \text{ min}^{-1}$), za razliku od UV-A procesa ($k = 0 \text{ min}^{-1}$). To se može objasniti većom kvantnom energijom fotona koje posjeduje UV-C zračenje, koje je dovoljno za razgradnju molekule SA na njezine razgradne produkte.

Ukoliko se primijeni fotokatalizator TiO₂-P25, tada se razmatra fotokatalitički proces razgradnje SA. Na taj način proces UV-A/TiO₂ pokazuje prisutnu razgradnju SA ($k = 0,0049 \text{ min}^{-1}$), za razliku od fotolitičkog procesa UV-A ($k = 0 \text{ min}^{-1}$). Međutim, ako se uspoređi fotolitički proces UV-C ($k = 0,023 \text{ min}^{-1}$) sa fotokatalitičkim procesom UV-C/TiO₂ ($k = 0,0106 \text{ min}^{-1}$), vidljivo je da se konstanta brzine smanjila primjenom TiO₂-P25 fotokatalizatora. Smanjenje konstante brzine kemijske reakcije razgradnje SA, koja se očituje za usporedne procese UV-C i UV-C/TiO₂, objašnjava se time što TiO₂-P25 fotokatalizator ima značajan utjecaj na apsorpciju i raspršenje zračenja unutar fotoreaktora R1. Na taj način suspendirani fotokatalizator sprječava prodor zračenja od izvora u dublje dijelove reaktora R1.

Međutim, ako se promatra utjecaj mineralizacije čiji su rezultati prikazani slikom (4.3.), može se vidjeti da je utjecaj mineralizacije prisutan i kod UV-A/TiO₂ gdje doprinosi smanjenju ukupne organske tvari za 16,94 %. Proces UV-C/TiO₂ ima značajnije uklanjanje organske tvari (35,18 %) za razliku od UV-C procesa fotolize (22,73 %).

Veći stupanj mineralizacije fotokatalitičkog procesa UV-C/TiO₂, u usporedbi s procesom fotolize UV-C, može se opisati time što se razgradni produkti SA zadržavaju na površini TiO₂ i ne odlaze u otopinu. Na taj način, razgradni produkti koji se nalaze na površini fotokatalizatora stupaju u reakciju s fotogeneriranim parovima elektron-šupljina i dalje se oksidiraju do CO₂ i H₂O.

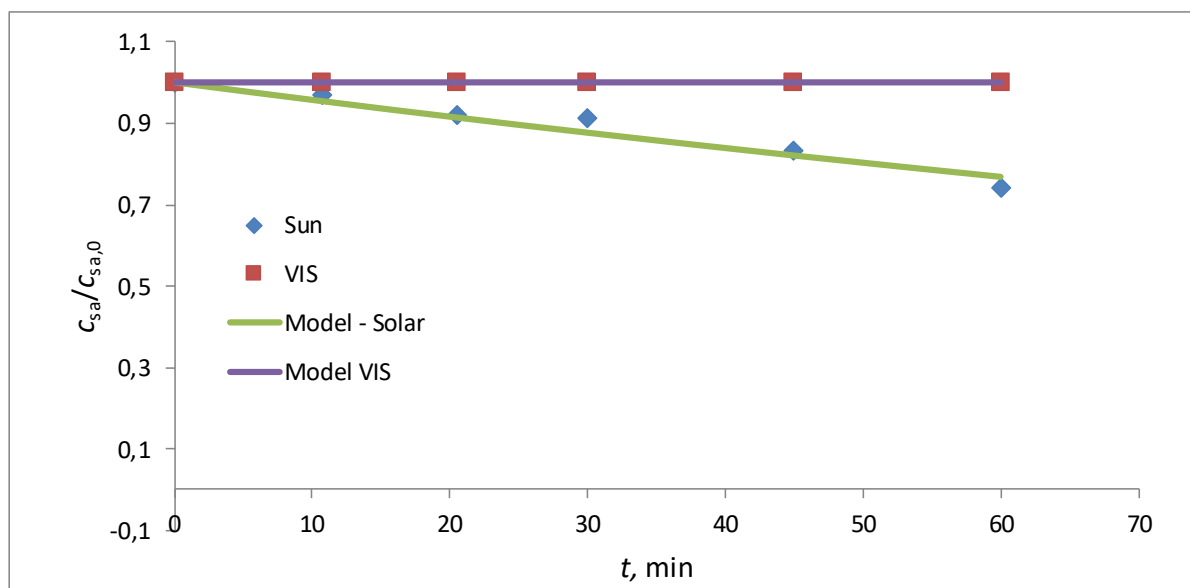


Slika 4.3. Prikaz uklanjanja SA i ukupne organske tvari u fotoreaktoru R1. Početni uvjeti procesa fotolize (UV-A i UV-C) i fotokatalize (UV-C/TiO₂ i UV-A/TiO₂) su $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3. Za fotokatalitičke procese $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Rezultati uzimaju u obzir smanjenje koncentracije SA i organske tvari nakon uspostavljanja ravnotežne adsorpcije (nakon 30 min procesa u mraku).

Fotolitički proces UV-C, u usporedbi s fotokatalitičkim procesom UV-C/TiO₂, dominira u pogledu smanjenja koncentracije SA. Proces fotolize UV-A nema utjecaj na razgradnju, dok fotokatalitički proces UV-A/TiO₂ djelovanjem ostvaruje razgradnju SA kao i mineralizaciju. Zbog spomenutog svojstva, UV-C zračenje koristit će se u eksperimentima sa suspendiranim TiO₂-P25 fotokatalizatorom (UV-C/TiO₂ procesi). Kako bi se izbjegla fotoliza SA tijekom provedbe procesa s imobiliziranim slojem, a time ujedno omogućilo istraživanje fotokatalize, koristit će se UV-A zračenje.

Utjecaj Vis i Sun zračenja na razgradnju salicilne kiseline

Rezultati fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje SA provedeni u fotorektoru R2 prikazani su na slikama (4.4.) i (4.5.).



Slika 4.4. Prikazuje promjenu koncentracije SA tijekom vremena za dva fotolitička procesa: *Sun* i *Vis*. Fotolitička razgradnja $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pri pH 3 uz simulirano sunčevo (*Sun*) i vidljivo (*Vis*) zračenje u fotoreaktoru R2.

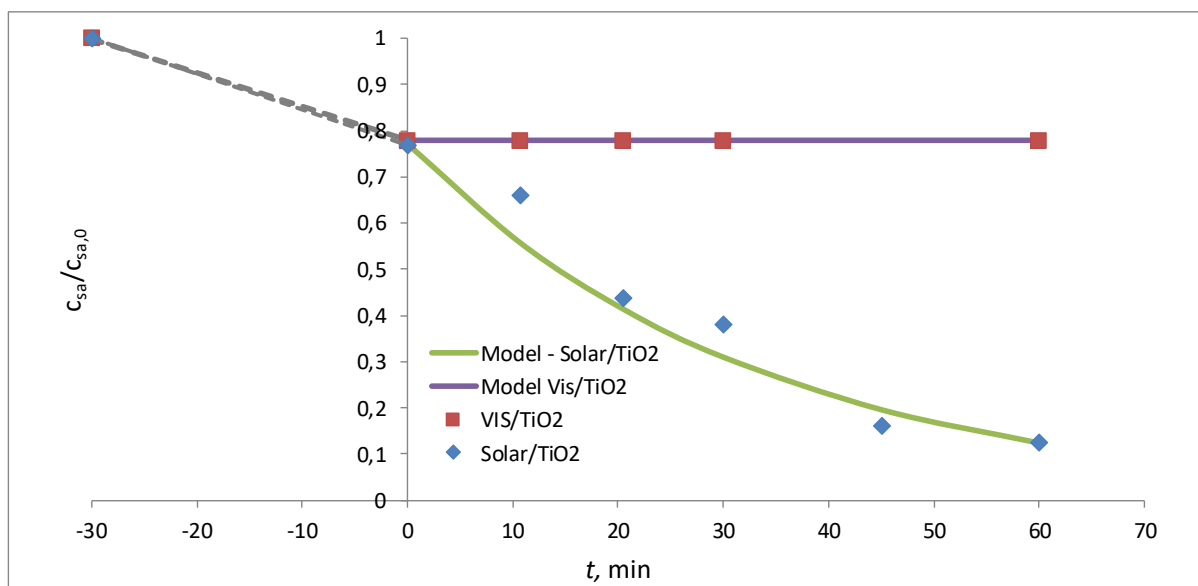
Procijenjene konstante brzine kemijske reakcije za procese fotolitičke razgradnje SA prikazane su u tablici (4.3.).

Tablica 4.3. Prikaz procijenjene konstante razgradnje prvog reda za SA za fotolitičke procese razgradnje $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ SA pri pH 3 uz simulirano sunčevo (*Sun*) i vidljivo (*Vis*) zračenje u fotoreaktoru R2:

| Fotoliza | $k'_{f,R2}, \text{ min}^{-1}$ | R^2 |
|------------|-------------------------------|--------|
| <i>Sun</i> | 0,004791 | 0,9472 |
| <i>Vis</i> | 0 | 1 |

Iz tablice (4.3.) i slike (4.4.) vidljivo je da u reaktoru R2 najveći utjecaj na fotolitičku razgradnju ima simulirano sunčevo zračenje, dok kod primjene vidljivog zračenja ne dolazi do kemijske reakcije fotolitičke razgradnje SA.

Rezultati fotokatalitičke razgradnje SA uz fotokatalizator TiO₂-P25 prikazani su na slici (4.5.):



Slika 4.5. Fotokatalitička razgradnja $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ SA, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ pri pH 3 uz simulirano sunčevo (*Sun*) i vidljivo (*Vis*) zračenje u fotoreaktoru R2. Početni pad koncentracije SA pripisuje se adsorpciji SA od strane fotokatalizatora (-30 do 0 min); u trenutku 0 min započinje fotokataliza.

Procijenjene konstante brzine kemijske reakcije za procese fotokatalitičke razgradnje SA prikazane su u tablici (4.4.):

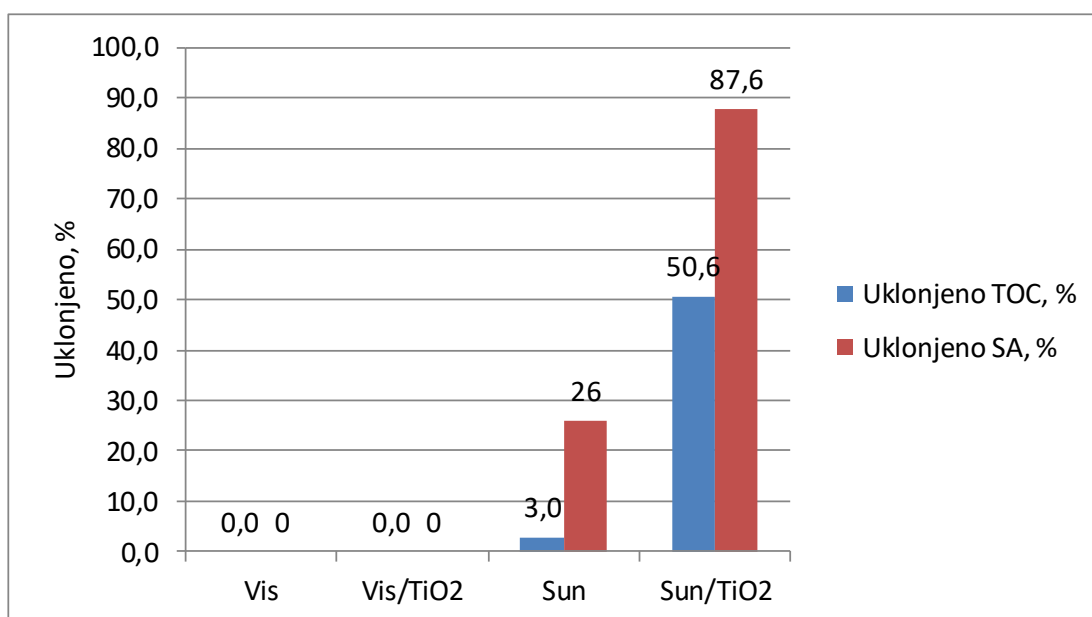
Tablica 4.4. Prikaz procijenjene konstante razgradnje za SA za fotokatalitičke procese razgradnje $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ pri pH 3 uz simulirano sunčevo (*Sun*) i vidljivo (*Vis*) zračenje u fotoreaktoru R2:

| Fotokataliza | k'_{R2}, min^{-1} | R^2 |
|------------------------------|----------------------------|--------|
| <i>Sun</i> /TiO ₂ | 0,0327 | 0,9213 |
| <i>Vis</i> /TiO ₂ | 0 | 1 |

Usporedbom rezultata za fotolitički i fotokatalitički proces razgradnje SA pri uvjetima vidljivog zračenja (*Vis* i *Vis*/TiO₂) vidljivo je da ne dolazi do razgradnje SA, a time ni do uklanjanja ukupne organske tvari. Razlog leži u činjenici da kvantna energija fotona vidljive svjetlosti nije dovoljna da izazove fotolitički i fotokatalitički učinak. Iz tog razloga, vidljivo zračenje (*Vis*) imat će ulogu u istraživanju dopiranih fotokatalizatora.

Simulirano sunčevo zračenje, koje između ostalog posjeduje i ultraljubičasto zračenje ($\lambda > 290$ nm), može osigurati fotolitički i fotokatalitički efekt. Iz rezultata (slika 4.4. i 4.5. te tablica 4.3. i 4.4.) vidljivo je da fotolitički proces koji koristi simulirano sunčevo zračenje ima manju kinetiku razgradnje SA ($k = 0,004719 \text{ min}^{-1}$) od fotokatalitičkog procesa Sun/TiO_2 ($k = 0,0327 \text{ min}^{-1}$). Dakle, može se zaključiti da kod navedenog procesa (Sun/TiO_2) ne dolazi do značajnog raspršivanja zračenja od čestice TiO_2 fotokatalizatora, kao što se to događa kod fotokatalitičkog procesa $\text{UV-C}/\text{TiO}_2$.

Što se tiče stupnja uklanjanja ukupne organske tvari, fotokatalitički proces Sun/TiO_2 pokazuje veći stupanj mineralizacije (50,6 %) od procesa fotolize sa simuliranim sunčevim zračenjem (2,95 %) (slika 4.6.). Dakle, primjena fotokatalizatora značajno ubrzava razgradnju SA, kao i njezinih nusprodukata. Za razliku od reaktora R1, reaktor R2 ima puno veći intenzitet zračenja u usporedbi s volumenom primijenjene suspenzije. Iz tog razloga, u reaktoru R2 nije značajno izraženo raspršivanje zračenja.

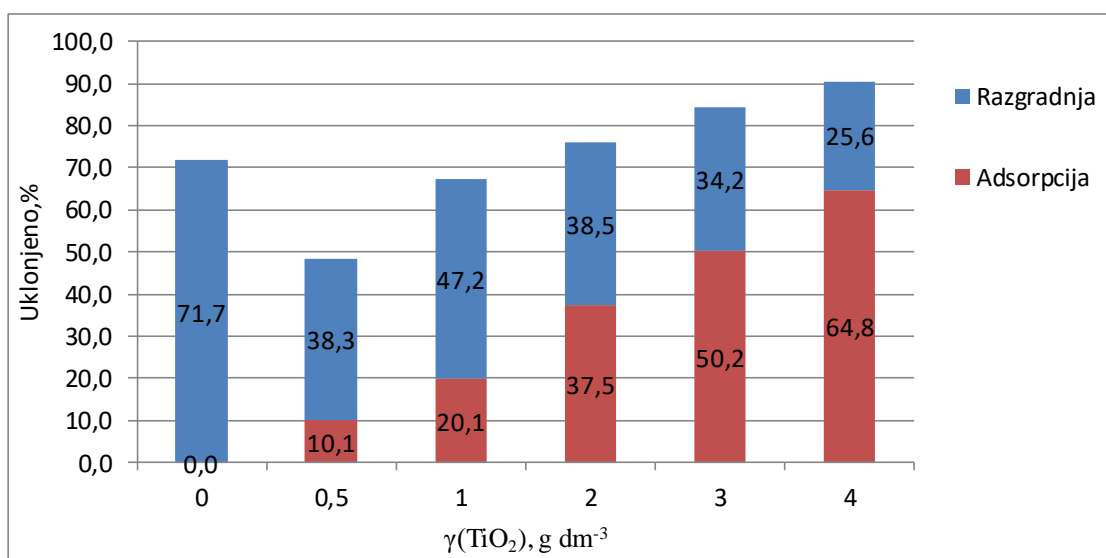


Slika 4.6. Prikaz uklanjanja SA i organskog ugljika u fotoreaktoru R2. Početni uvjeti procesa $c_{\text{sa}} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH } 3$, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Rezultati uzimaju u obzir smanjenje koncentracije SA i organske tvari nakon uspostavljanja ravnotežne adsorpcije.

4.1.2. Utjecaj mase fotokatalizatora na fotokatalitički proces razgradnje

Na slici (4.7.) prikazani su rezultati utjecaja masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora na djelotvornost fotokatalitičkog procesa.

Rezultati pokazuju (slika 4.7.) da se koncentracija SA u suspenziji tijekom vremena unutar reaktora smanjuje. Uzrok smanjenju koncentracije SA jest adsorpcija SA od strane fotokatalizatora ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) i fotokatalize tijekom primjene zračenja. Sa slike (4.7.) vidljivo je da fotokatalitička razgradnja SA raste s povećanjem fotokatalizatora, od $0,5$ do 1 g dm^{-3} , te da od koncentracije 1 pa do 4 g dm^{-3} opada. Zbog efekta raspršivanja zračenja od strane fotokatalizatora, fotokatalitička razgradnja SA smanjuje se primjenom masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ veće od 1 g dm^{-3} . Zbog povećanja površine suspendiranog fotokatalizatora, proporcionalno dolazi do povećanja adsorbirane količine SA iz otopine na suspendirani fotokatalizator.



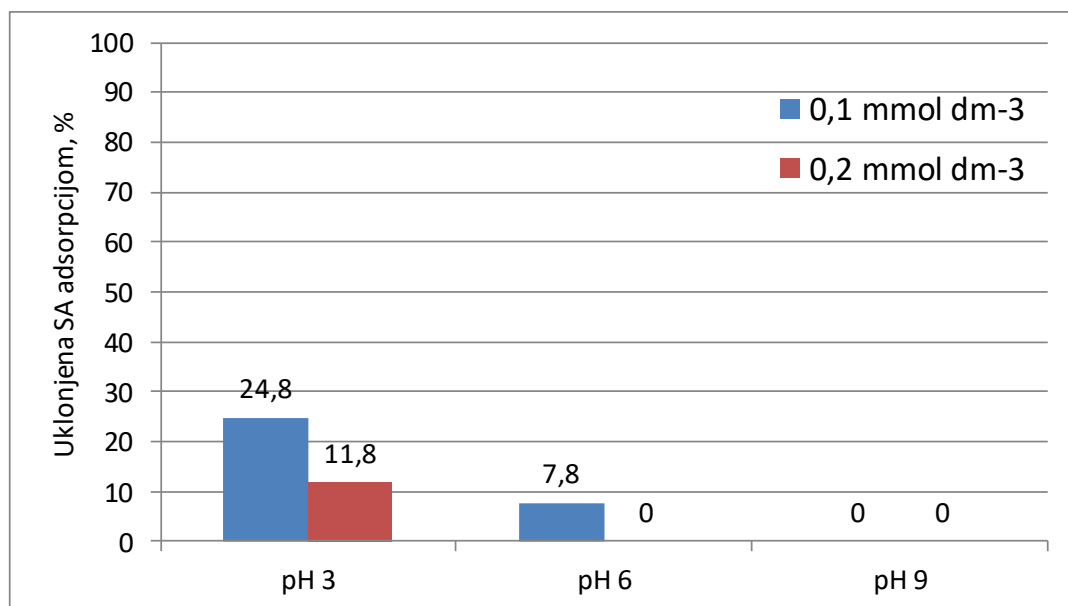
Slika 4.7. Prikaz utjecaja uklanjanja SA razgradnjom (nakon 60 min) i adsorpcijom (30 min proces u mraku) o masenoj koncentraciji fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u R1 fotoreaktoru pri $c_{\text{sa}} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, (pH 3) i pri UV-C zračenju.

Za daljnje istraživanje fotokatalize odabrana je masena koncentracija fotokatalizatora od 1 g dm^{-3} jer ona (nakon fotolize SA) pokazuje maksimalni stupanj razgradnje SA.

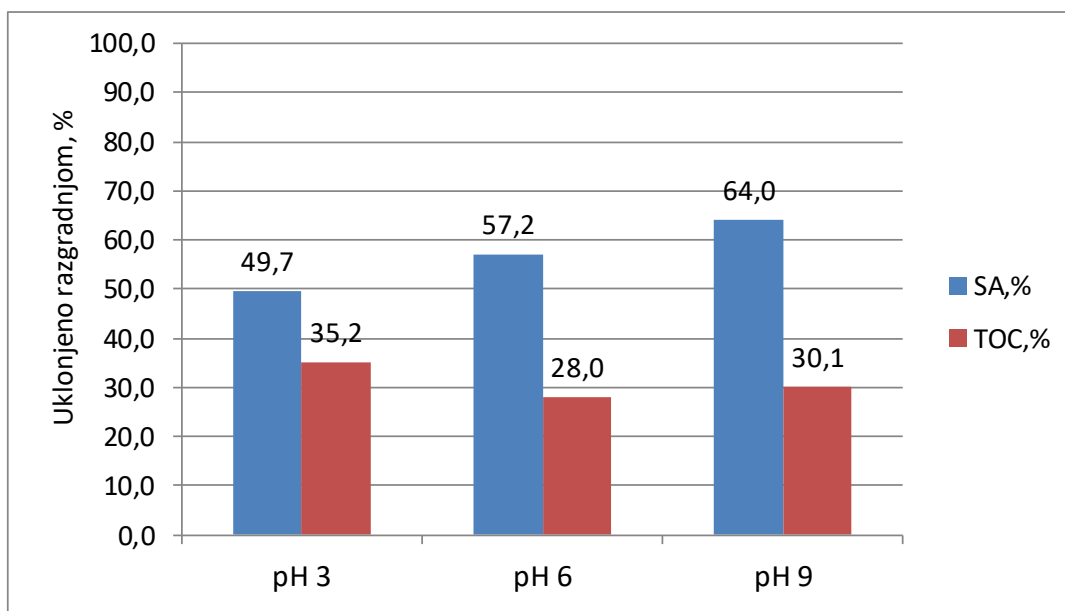
4.1.3. Utjecaj kiselosti na fotokatalitički proces razgradnje salicilne kiseline

Na slici (4.8.) prikazani su rezultati adsorpcije SA na površini fotokatalizatora pri različitim pH vrijednostima i pri različitim početnim koncentracijama SA ($0,2$ i $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Na slici (4.9.) prikazani su rezultati stupnja razgradnje SA i ukupnog organskog ugljika. Navedeni rezultati odnose se na fotokatalitički proces proveden u svrhu ispitivanja optimalne pH vrijednosti fotokatalitičkog procesa razgradnje SA.



Slika 4.8. Prikaz utjecaja pH na adsorpciju SA. Eksperimenti su provedeni u fotoreaktoru R1 pri UV-C zračenju $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ uz $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Početna koncentracija SA iznosi $0,2$ i $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Koncentracija SA, nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže, mjerena je u suspenziji.



Slika 4.9. Prikaz utjecaja pH na razgradnju SA i uklanjanje organskog ugljika. Proces fotokatalitičke razgradnje (od 60 min) proveden je u fotoreaktoru R1 pri UV-C zračenju $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ uz $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Koncentracija SA i ukupni organski ugljik mjereni su u suspenziji.

Na slikama (4.8.) i (4.9.) vidljivo je da pH ima velik utjecaj na adsorpciju SA na suspendirani $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizator. Prema navedenom, adsorpcija SA na fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ maksimalna je kod pH 3 (uklonjeno 11,8 %), dok je kod pH 9 zanemariva (uklonjeno 0 %). Kako bi se objasnila adsorpcija SA s obzirom na pH mora se na umu imati postojanost ionske vrste SA i TiO_2 fotokatalizatora na određenom pH području. Pri pH vrijednosti iznad 2,6 SA postaje anion, a to znači da je molekula SA negativno nabijena. Međutim, točka nultog naboja TiO_2 fotokatalizatora nalazi se na pH 6,2, a to znači da je površina čestice TiO_2 fotokatalizatora do pH 6,2 pozitivno nabijena (TiOH_2^+), dok je iznad navedene vrijednosti negativno nabijena (TiO^-). Prema navedenom, u otopini pri pH 3 prisutan je negativno nabijeni anion SA i pozitivno nabijena površina TiO_2 fotokatalizatora. Takvi se različiti naboji privlače te je, kao posljedica, očita adsorpcija SA na TiO_2 fotokatalizatoru. Kod otopine pri pH 6, SA je prisutna u svom anionskom obliku, dok je površina TiO_2 fotokatalizatora slabo pozitivnog naboja (jer je pH 6 vrijednost otopine blizu pH području točke nultog naboja za TiO_2) te je kao posljedica toga adsorpcija slabije izražena. S druge strane, kod otopine pH 9 prisutan je velik broj aniona SA (gotovo sva salicilna kiselina nalazi se u anionskom obliku), dok je površina TiO_2 fotokatalizatora skoro sva prisutna u obliku TiO^- . Kao posljedica toga dolazi do jakog

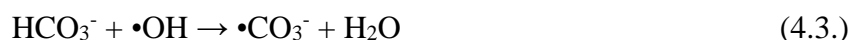
elektrostatskog odbijanja između negativnih aniona SA i negativne površine TiO₂ fotokatalizatora, a kao rezultat toga očito je da ne dolazi do adsorpcije SA na TiO₂ fotokatalizator (slika 4.8.).

Manji stupanj razgradnje SA tijekom fotokatalitičkog procesa očituje se kod nižih pH vrijednosti (slika 4.9.). Niže pH vrijednosti imaju nižu koncentraciju hidroksilnih iona. Prema reakciji (4.1.) hidroksilni ioni oksidiraju se do hidroksilnih radikala u reakciji s fotogeneriranim šupljinama [64].



Na taj način, nastali hidroksilni radikali dalje oksidiraju SA. Smanjenje utjecaja razgradnje pripisuje se smanjenju pH vrijednosti, odnosno smanjenju koncentracije hidroksilnih iona (OH⁻), što za posljedicu ima smanjenje koncentracije hidroksilnih radikala koji su zaslužni za razgradnju SA.

Rezultati (slika 4.9.) prikazuju da s porastom pH vrijednosti stupanj uklanjanja organskog ugljika opada. Navedeni rezultati mogu se objasniti prema reakcijama (4.2.) i (4.3.):



Prema reakcijama (4.2.) i (4.3.), karbonatni i hidrokarbonatni ioni nastaju zbog prisutnosti CO₂ koji nastaje uslijed razgradnje nusprodukata u fotokatalitičkom procesu pri alkalnim uvjetima. Otopljeni karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni inhibiraju hidroksilne radikale pretvarajući ih u karbonat radikal anione (•CO₃⁻). Tako dobiveni karbonat radikal anioni imaju manju moć oksidacije organske tvari, za razliku od hidroksilnih radikala, što za posljedicu ima smanjeno uklanjanje ukupnog organskog ugljika [132]. S druge strane na smanjenje mineralizacije utječe i smanjena adsorpcija SA na fotokatalizator (slika 4.8.). Budući da hidroksilni radikali s površine fotokatalizatora ne difundiraju dublje u otopinu, moguće su samo reakcije neposredno blizu površine fotokatalizatora.

Prema navedenim rezultatima, pH 3 vrijednost uzeta je za daljnje istraživanje. Razlog leži u činjenici što je pri pH 3 zabilježena maksimalna mineralizacija.

4.2. Djelotvornosti srebrom dopiranih fotokatalizatora u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra

Srebrom dopirani TiO₂ fotokatalizatori S1, S2 i S3 pripremljeni su u svrhu većeg iskorištenja simuliranog sunčevog i vidljivog zračenja. Fotokatalizatori S2 i S3 podvrgnuti su karakterizaciji i fotokatalitičkom eksperimentu, razgradnji SA, radi utvrđivanja fotokatalitičke aktivnosti. Dopirani S1 fotokatalizator prilikom primjene vidljivog zračenja nije pokazao fotokatalitičku aktivnost, dok je pri uvjetima simuliranog sunčeva zračenja pokazao 5 % manju aktivnost u usporedbi s klasičnim TiO₂-P25 fotokatalizatorom. Iz tog razloga, S1 dopirani fotokatalizator neće se uzeti u daljnje razmatranje.

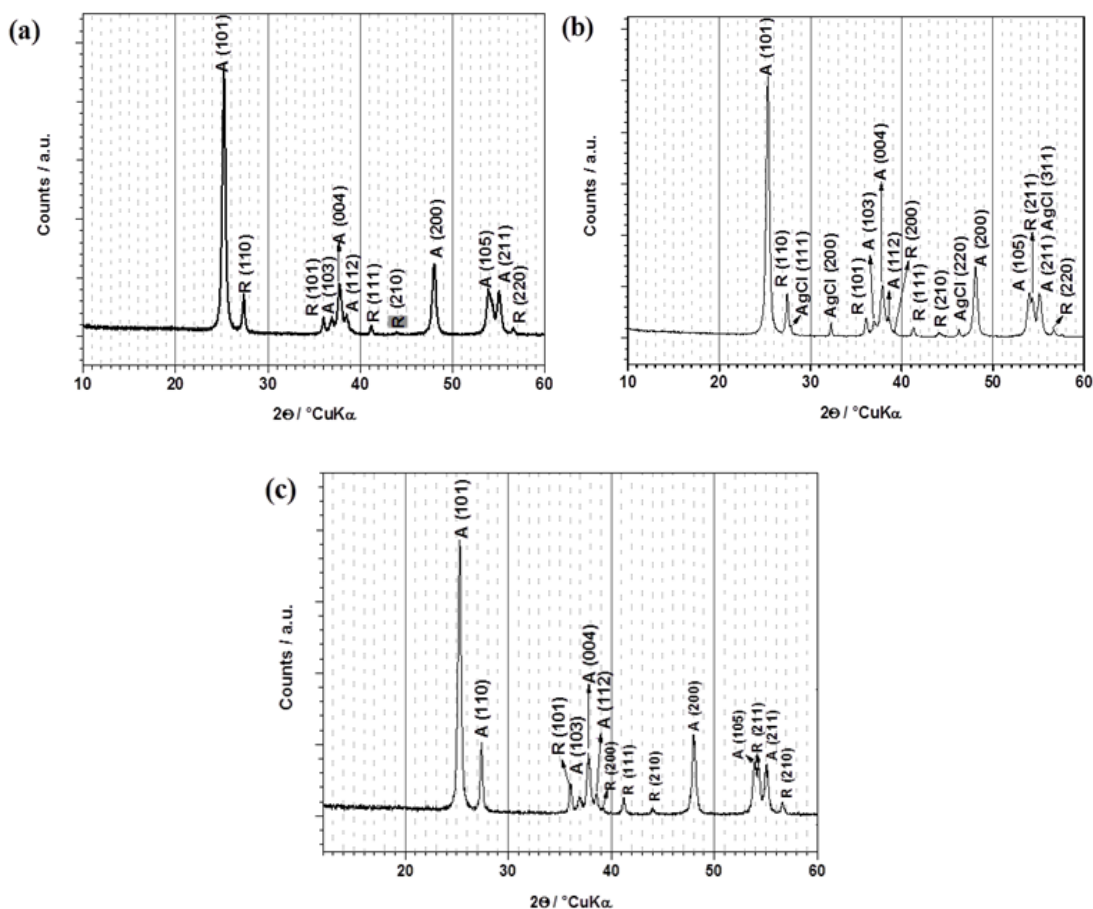
4.2.1. Karakterizacija dopiranih fotokatalizatora

Kako bi se ispitale promjene na fotokatalizatoru tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa u suspenziji pod vidljivim i simuliranim sunčevim zračenjem, kao i uspješnost dopiranja srebra na TiO₂ fotokatalizatoru, provedena je karakterizacija dopiranih fotokatalizatora.

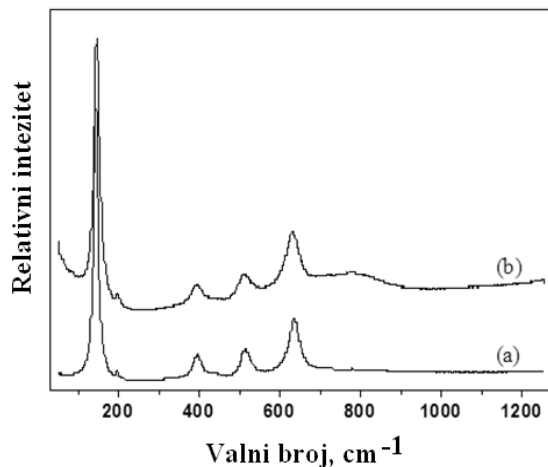
Difraktogram koji je snimljen za uzorak nedopiranog TiO₂-P25 fotokatalizatora prikazan je na slici (4.10.). Prema navedenom difraktogramu vidljivi su difrakcijski maksimumi koji su karakteristični za kristalnu fazu anatasa i rutila. Na difraktogramu koji prikazuje snimljeni S2 uzorak vidljivi su difrakcijski maksimumi karakteristični za AgCl, dok difrakcijski maksimumi koji pokazuju prisutnost elementarnog srebra nisu vidljivi. Na difraktogramu koji prikazuje snimljeni S3 fotokatalizator nisu vidljivi difrakcijski maksimumi koji bi mogli utvrditi prisutnost elementarnog srebra. Elementarno srebro nije vidljivo na difraktogramima iz dva razloga. Prema autorima *Seonghyuk i sur.* [19], količina elementarnog srebra ne može se detektirati na difraktogramu zbog njegove vrlo male mase prisutne na fotokatalizatoru. Drugi autori, primjerice *Man Sig i sur.* [187], ukazuju na činjenicu da difrakcijski maksimumi elementarnog srebra na difraktogramu nisu vidljivi zbog prisutnosti kristala anatasa i rutila. Anatas i rutil prekrivaju difrakcijske maksimume koji su karakteristični za srebro te iz tog razloga manje količine srebra nije moguće detektirati rendgenskom difrakcijom [19, 187].

Uzorci S2 i S3 snimljeni su Ramanovim spektrometrom u svrhu utvrđivanja stabilnosti kristalnih faza anatasa i rutila nakon provedbe fotokatalitičkog procesa. Rezultati Ramanove spektrometrije u uzorcima S2 i S3 prije same provedbe fotokatalitičke reakcije pokazuju da je u svim uzorcima

dominantan polimorf anatasa, što je vidljivo iz spektra koji prikazuje sve karakteristične vrpce za anatas (145, 198, 395, 514, 635 cm^{-1}) (slika 4.11.). Osim polimorfa anatasa prema Ramanovim spektrima na valnom broju 440 cm^{-1} može se uočiti polimorf rutil.

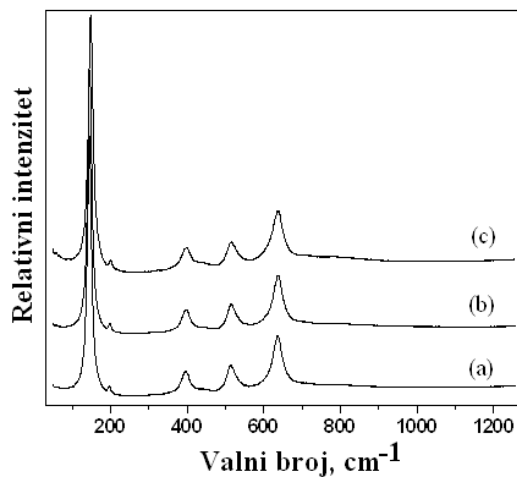


Slika 4.10. Prikaz usporedbe XRD spektra srebrom dopiranog TiO_2 fotokatalizatora u usporedbi s originalnim uzorkom TiO_2 -P25 (a); S2 fotokatalizator (b); S3 fotokatalizator (c)



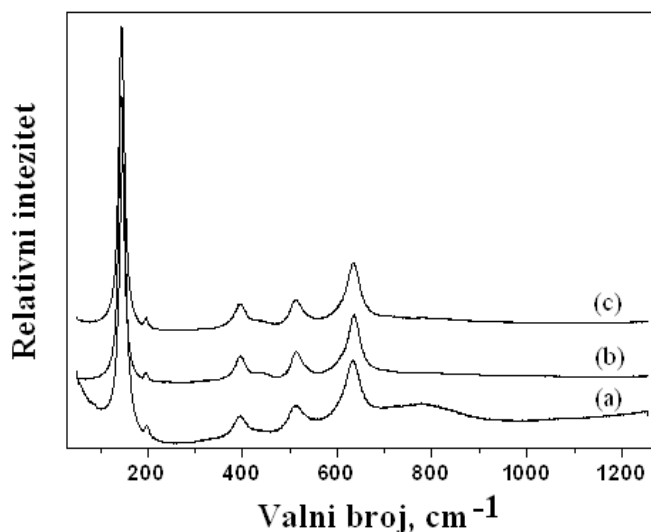
Slika 4.11. Prikazuje Ramanov spektar uzoraka S2 (a) i S3 (b) fotokatalizatora

Na slici (4.12.) prikazani su Ramanovi spektri za uzorak S2 koji su snimljeni prije i poslije procesa fotokatalize pri uvjetima simuliranog sunčevog i vidljivog zračenja. Dobiveni rezultati Ramanove spektroskopije ukazuju na manji pomak vrpce kod 144 cm^{-1} prema većim valnim duljinama u snimljenim uzorcima nakon provedene fotokatalitičke reakcije (od 145 cm^{-1} kod primjene simuliranog sunčevog zračenja ili kod 147 cm^{-1} kod primjene vidljivog zračenja), što ukazuje na opadanje reda u kristalnoj rešetki nanočestica anatasa ili na mogućnost formiranja defekta u kristalnoj strukturi.



Slika 4.12. Prikaz usporedbe Ramanova spektra fotokatalizatora S2 (a) prije fotokatalitičke reakcije S2, (b) nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima koji simuliraju sunčevo zračenje (*Sun*) i (c) nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima zračenja koji koriste samo vidljivi dio spektra (*Vis*). Fotokataliza je provedena u fotoreaktoru R2, $c_{sa} = 0,2\text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i $\gamma = 1\text{ g dm}^{-3}$.

Nakon primjene dopiranog S3 fotokatalizatora u fotokatalitičkom procesu nije se utvrdio pomak u pogledu opadanja reda u kristalnoj rešetki, kao što je to slučaj kod S2 fotokatalizatora (slika 4.13.). Na temelju opisanih Ramanovih spektara moglo bi se zaključiti da je S3 dopirani fotokatalizator stabilniji tijekom zračenja te se iz tog razloga očekuje bolja fotokatalitička aktivnost.

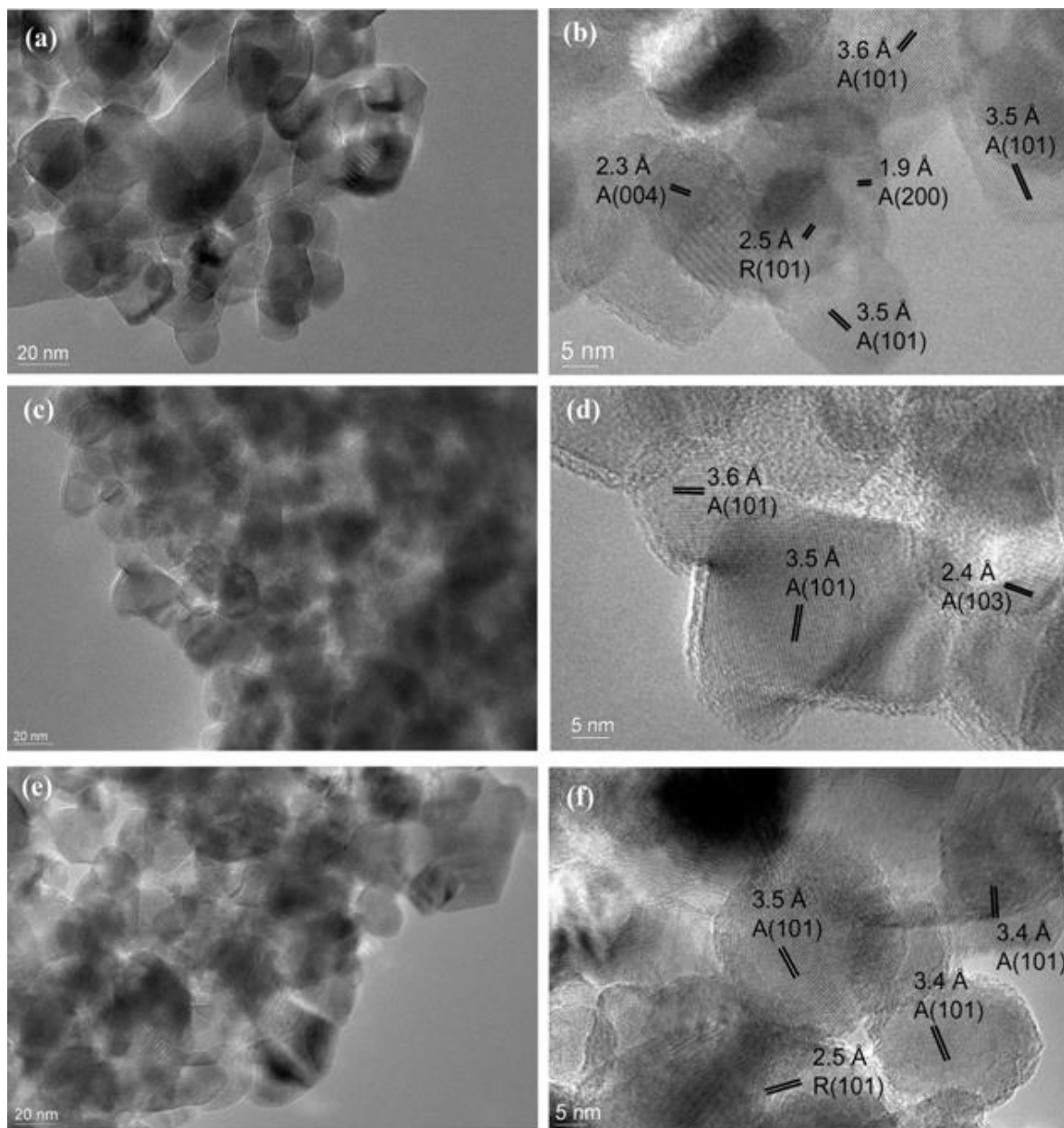


Slika 4.13. Prikaz usporedbe Ramanova spektra fotokatalizatora S3 (a) prije fotokatalitičke reakcije S3, (b) nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima koji simuliraju sunčevo zračenje (*Sun*) i (c) nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima zračenja koji koriste samo vidljivi dio spektra (*Vis*). Fotokataliza je provedena u fotoreaktoru R2, $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i $\gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}$.

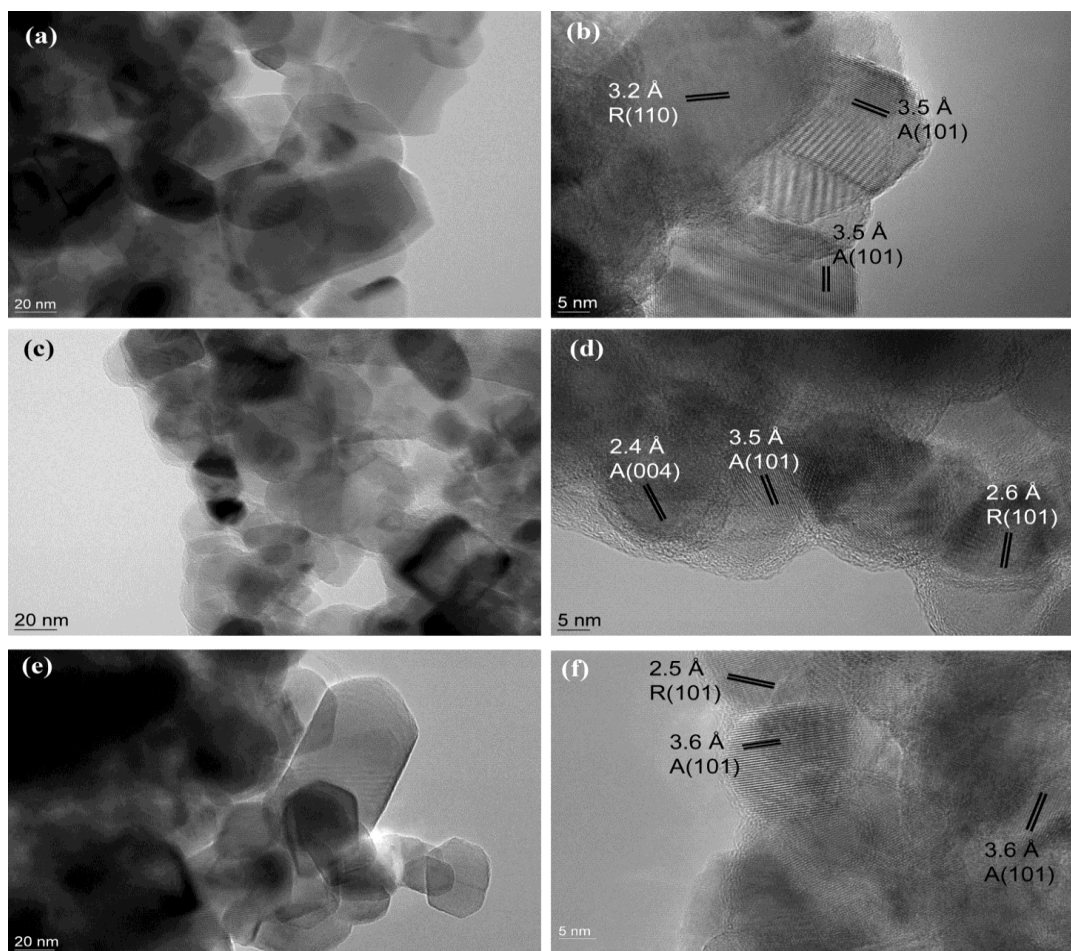
Transmisijskim elektronskim mikroskopom dobiveni su rezultati strukture i morfološke karakterizacije dopiranih S2 i S3 fotokatalizatora (slika 4.14. i 4.15.). Navedene slike prikazuju sferične, kubične ili tetragonalne kristale s defektima uzoraka S2 i S3 čije veličine čestica variraju od 20 nm do 500 nm kod uzorka S2, dok su neke čestice većih dimenzija uočene kod uzorka S3.

Sama površina kristala nije dobro definirana, međutim, resice rešetaka ukazuju na prisutnost faze anatasa i rutila u kristalu za uzorke dopiranih fotokatalizatora S2 i S3, dok elementarno srebro, kao i AgCl (za S2), nisu vidljivi (slika 4.14. i 4.15.). XRD analiza pokazala je da AgCl stvara difrakcijske maksimume, što bi značilo da se na površini S2 fotokatalizatora nalazi prisutan AgCl. Zbog relativno lošeg kontrasta AgCl u odnosu na TiO₂, TEM analizom ne može se vidjeti

prisutnost AgCl na površini TiO₂ fotokatalizatora [69]. Na sličan način, prilikom karakterizacije S2 i S3 fotokatalizatora na TEM, nisu uočeni kontrasti koji bi mogli potvrditi prisutnost elementarnog srebra u obliku nanočestica (slika 4.14 i 4.15.).



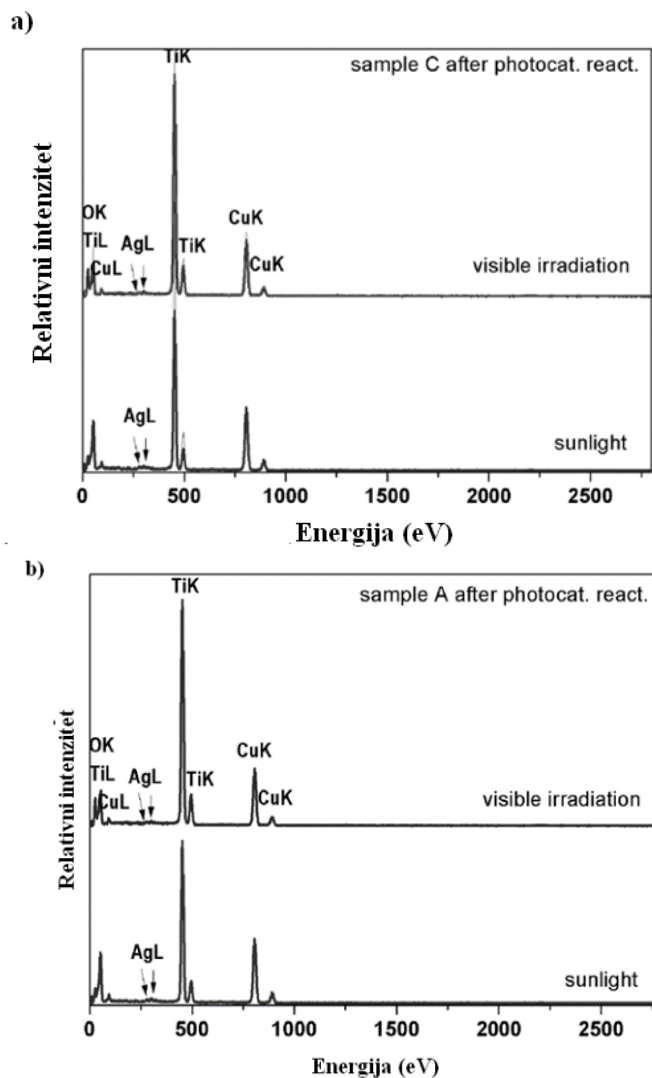
Slika 4.14. Prikaz uzorka S2: TEM (a) i HRTEM (b) prije fotokatalitičke reakcije; TEM (c) i HRTEM (d) prikaz uzorka nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima zračenja koji koriste samo vidljivi dio spektra (*Vis*); TEM (e) i HRTEM (f) prikaz uzorka nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima koji simuliraju sunčevo zračenje (*Sun*). Fotokataliza je provedena u fotoreaktoru R2, pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{S2} = 1 \text{ g dm}^{-3}$; 30 min adsorpcija u mraku i 60 min fotokataliza.



Slika 4.15. Prikaz uzorka S3: TEM (a) i HRTEM (b) prije fotokatalitičke reakcije; TEM (c) i HRTEM (d) prikaz uzorka nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima zračenja koji koriste samo vidljivi dio spektra (*Vis*); TEM (e) i HRTEM (f) prikaz uzorka nakon fotokatalitičke reakcije pri uvjetima koji simuliraju sunčevo zračenje (*Sun*). Fotokataliza je provedena u fotoreaktoru R2 pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{S3} = 1 \text{ g dm}^{-3}$; 30 min adsorpcija u mraku i 60 min fotokataliza.

Navedena činjenica ukazuje da elementarno srebro ne formira nanočestice, što bi značilo da su atomi srebra ugrađeni u kristalnu rešetku TiO_2 . Prilikom provedbe EDS analize, uzorci dopiranih fotokatalizatora, S2 i S3, emitiraju fotone karakterističnih energija za srebro (slika 3.16.). Prema gore navedenim tvrdnjama može se zaključiti da je srebro prisutno te da je ugrađeno u strukturu dopiranih TiO_2 fotokatalizatora. Prema EDS analizi mogu se vidjeti razlike između utjecaja simuliranog sunčevog i vidljivog zračenja na dopirani fotokatalizator tijekom fotokatalitičkog procesa (slika 3.47.). Nakon primjene vidljivog zračenja dopirani fotokatalizator ima vrlo male prisutne količine elementarnog srebra na površini TiO_2 , dok simulirano sunčevo zračenje nakon

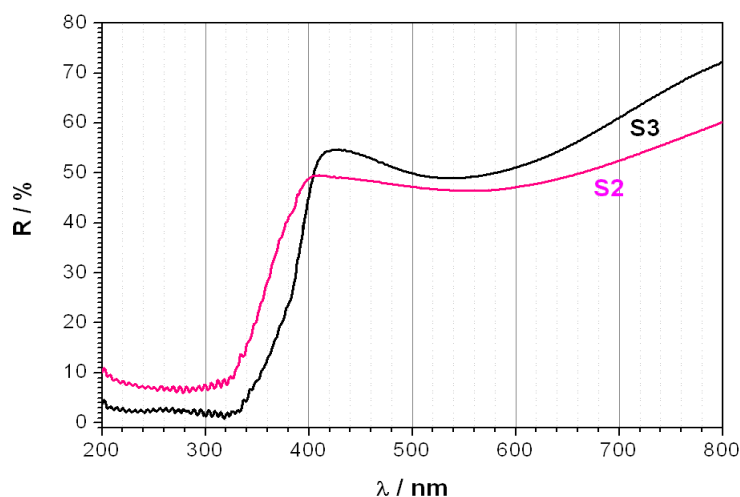
primjene pokazuje veće količine srebra prisutne na TiO₂ fotokatalizatoru. Prema tome, moguće je da simuliranim sunčevim zračenjem proces zbog prisustva UV zračenja doprinosi većoj redukciji prisutnih iona srebra na TiO₂ te da zbog veće prisutnosti nastalog elementarnog srebra dolazi do potpunije razgradnje SA.



Slika 4.16. Prikaz EDS spektara za S2 a) i S3 b) dopirane fotokatalizatore dobivene tijekom fotokatalitičkog procesa razgradnje pod simuliranim sunčevim (Sun) i vidljivim (Vis) zračenjem. Fotokatalitički proces proveden je u fotoreaktoru R2 pri množinskoj koncentraciji SA 0,2 mmol dm⁻³, pH 3, masenoj koncentraciji fotokatalizatora 1 g dm⁻³; 30 min adsorpcija u mraku i 60 min fotokataliza.

Slika (4.17.) prikazuje UV/Vis difuzijsko reflektirajući spektar dopiranih S2 i S3 fotokatalizatora. Takvi uzorci, odnosno fotokatalizatori, pokazuju jaku apsorpciju u UV području, što je karakteristično za poluvodiče. Srebro dopirano na TiO₂ fotokatalizatoru

pokazuje široku apsorpciju u području vidljivog zračenja (400 – 800 nm). Takva apsorpcija zračenja događa se zbog površinske rezonancije plazme Ag. Do navedenog efekta dolazi zbog primijenjenog magnetskog polja koje utječe na slabo vezane elektrone Ag nanočestica, prilikom čega dolazi do rasta plazmanskog stanja. Slijedom toga, ako se valne duljine zračenja podudaraju s frekvencijom plazmanskog titraja, upadno je zračenje tada apsorbirano, a to rezultira površinskom plazmanskom apsorpcijom. Budući da oblik i dijametar srebrenih nanočestica na površini TiO₂ varira, frekvencija plazmanskog titraja obuhvaća veliko područje. Kao posljedica toga u fotokatalitičkom procesu dolazi do apsorpcije UV i vidljivog zračenja.



Slika 4.17. UV/Vis difuzivno reflektirajući spektar S2 i S3 fotokatalizatora

Apsorpciju u vidljivom dijelu spektra na valnim duljinama od oko 400 do 600 ili 750 nm pokazali su uzorci S2 i S3 koji su izloženi UV/Vis zračenju.

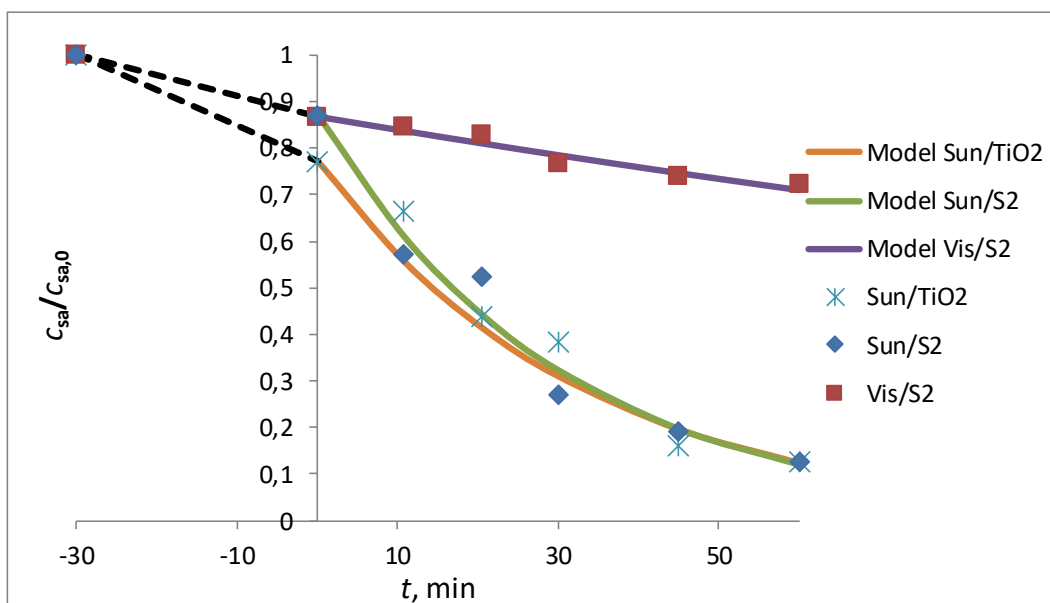
Takve apsorpcijske vrpce indirektno su povezane s energijom energetskog procijepa, što se pripisuje površinskoj plazmansknoj apsorpciji srebra, a nalaze se na valnim duljinama između 490 i 530 nm. Veliki apsorpcijski pik ispod 350 nm uzrokovan je energetskim procjepom TiO₂ fotokatalizatora. U slučaju kod S3 uzorka, nagli pad apsorpcijskog pika koji se pojavljuje na višim valnim duljinama (~ 415 nm) ukazuje na nižu vrijednost energetskog procijepa pripremljenog fotokatalizatora. Slijedom toga, veća fotokatalitička aktivnost očekuje se u vidljivom području zračenja. Kod uzoraka S2 i S3 nisu uočene nanočestice tijekom karakterizacije HRTEM, međutim, niža vrijednost energetskog potencijala može se objasniti time da se Ag ponaša kao nečistoća u kristalu poluvodiča TiO₂, što je pokazano i EDS analizom.

4.2.2. Rezultati provedbe procesa fotokatalize

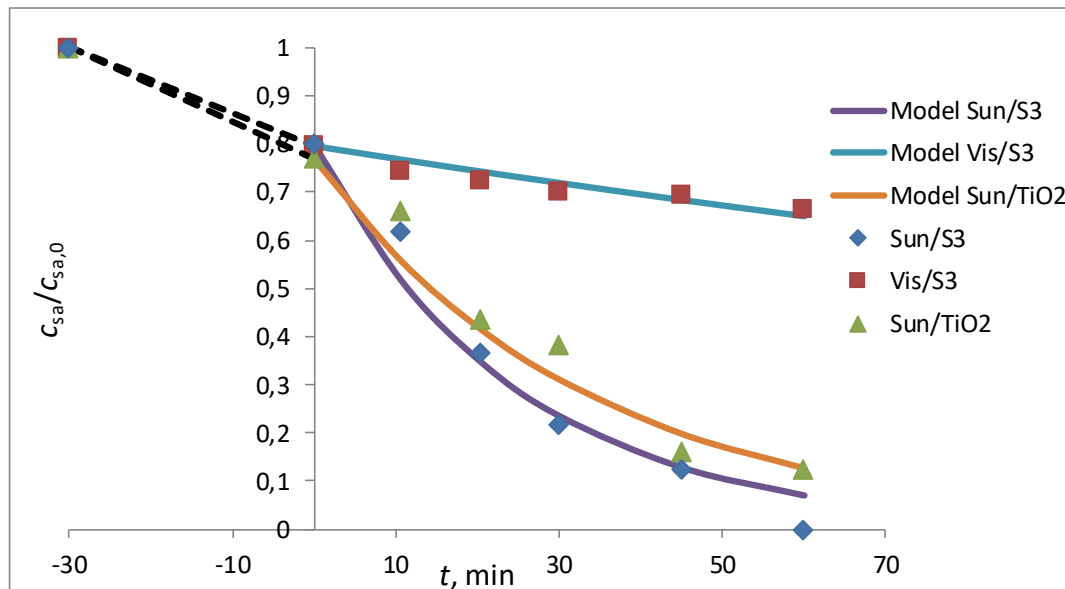
Kako bi se ispitala fotokatalitička aktivnost srebrom dopiranih fotokatalizatora, svi eksperimenti provedeni su u fotoreaktoru R2. Navedeni fotoreaktor odabran je zbog toga što je izvor zračenja udaljen od reakcijske smjese te iz tog razloga ne dolazi do značajnog pregrijavanja reakcijske smjese u fotoreaktoru. S obzirom na volumen R2 fotoreaktora (37 cm^3), snagu zračenja (za simulirano sunčevo zračenje 20 W i vidljivo zračenje 100 W) te udaljenost fotoreaktora od reakcijske smjese (10 cm), može se pretpostaviti da je intenzitet zračenja jednolik po cijelom reaktorskom prostoru.

Kako bi se moglo vidjeti poboljšanje u fotoaktivnosti dopiranih fotokatalizatora, u obzir se mora uzeti utjecaj nedopiranog fotokatalizatora ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) i utjecaj fotolize za simulirano sunčevo zračenje ($0,004791 \text{ min}^{-1}$). Utjecaj fotolize kod procesa za vidljivo zračenje je zanemaren te se iz tog razloga ne uzima u obzir.

Na slici (4.18.) prikazana je fotokatalitička aktivnost dopiranog S2 fotokatalizatora pri simuliranom sunčevom i vidljivom zračenju u usporedbi s nedopiranim $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatorom. Iz rezultata se može vidjeti da S2 fotokatalizator pokazuje fotokatalitičku razgradnju SA pri uvjetima vidljivog zračenja, što za fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ to nije bio slučaj. Također se može zapaziti da konstanta brzine za proces Sun/S2 pokazuje 11 % veću vrijednost konstante za razliku od procesa Sun/TiO_2 (tablica 4.5.). Na sličan način, ako se uspoređi proces Sun/S3 s procesom Sun/TiO_2 (slika 4.19. i tablica 4.6.), može se zaključiti da proces s dopiranim fotokatalizatorom pokazuje 40 % veću konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje.



Slika 4.18. Prikaz promjene koncentracije SA tijekom vremena za fotokatalitičke procese *Sun/S2*, *Vis/S2*, *Sun/TiO₂*. Procesu su provedeni u fotoreaktoru R2 pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{s2} = 1 \text{ g dm}^{-3}$; 30 min adsorpcija u mraku (od -30 do 0 min) i 60 min fotokataliza (0 do 60 min).



Slika 4.19. Prikaz promjene koncentracije SA tijekom vremena za fotokatalitičke procese *Sun/S3*, *Vis/S3*, *Sun/TiO₂*. Procesu su provedeni u fotoreaktoru R2 pri $c_{sa} = \text{SA } 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{s3} = 1 \text{ g dm}^{-3}$; 30 min adsorpcija u mraku (od -30 do 0 min) i 60 min fotokataliza (0 do 60 min).

Tablica 4.5. Prikaz procijenjenih vrijednosti konstante brzine prvog reda za procese s dopiranim fotokatalizatorima i referentnim TiO₂-P25 pri uvjetima vidljivog (*Vis*) zračenja. Fotokatalitički proces proveden je u fotoreaktoru R2 pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}$; 30 min adsorpcija u mraku (od -30 do 0 min) i 60 min fotokataliza (0 do 60 min):

| Proces | $k'_{R2}, \text{ min}^{-1}$ | R^2 |
|-----------------------------------|-----------------------------|--------|
| <i>Vis</i>/TiO₂ | 0 | 1 |
| <i>Vis</i>/S2 | 0,0036 | 0,9434 |
| <i>Vis</i>/S3 | 0,0037 | 0,8532 |

Tablica 4.6. Prikaz procijenjenih vrijednosti konstante brzine razgradnje prvog reda za procese s dopiranim fotokatalizatorima i referentnim TiO₂-P25 pri uvjetima simuliranog sunčevog (*Sun*) zračenja. Fotokatalitički proces proveden je u fotoreaktoru R2 pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}$; 30 min adsorpcija u mraku (od -30 do 0 min) i 60 min fotokataliza (0 do 60 min):

| Proces | $k'_{R2}, \text{ min}^{-1}$ | R^2 |
|-----------------------------------|-----------------------------|--------|
| <i>Sun</i>/TiO₂ | 0,0280 | 0,9213 |
| <i>Sun</i>/S2 | 0,0311 | 0,9742 |
| <i>Sun</i>/S3 | 0,0394 | 0,9817 |

Iz navedenih rezultata može se vidjeti da S3 dopirani fotokatalizator posjeduje najveću konstantu brzine fotokatalitičke reakcije u usporedbi sa S2 dopiranim fotokatalizatorom. Razlog se može pripisati defektu kristalne rešetke koja je uočena tijekom karakterizacije Ramanovom spektrometrijom kod uzorka S2. EDS analizom detektirano je srebro za S2 i S3 fotokatalizator, a koje je odgovorno za veću fotokatalitičku aktivnost pri simuliranom sunčevom i vidljivom zračenju u usporedbi s TiO₂-P25. Prema EDS, UV/*Vis* i TEM karakterizaciji može se zaključiti da S2 i S3 fotokatalizatori posjeduju dopirano srebro koje je ugrađeno u kristalnu rešetku fotokatalizatora, a koja je odgovorna za veću fotokatalitičku aktivnost s obzirom na konvencionalni TiO₂-P25 fotokatalizator.

Osim navedene fotoaktivnosti, S3 dopirani fotokatalizator pripremljen je metodom redukcije pomoću kitozana, za razliku od S2 fotokatalizatora koji redukciju srebra provodi primjenom UV zračenja.

4.3. Ponovna upotreba fotokatalizatora pri razgradnji salicilne kiseline

4.3.1. Postupak izdvajanja fotokatalizatora koagulacijom i ponovna upotreba istog

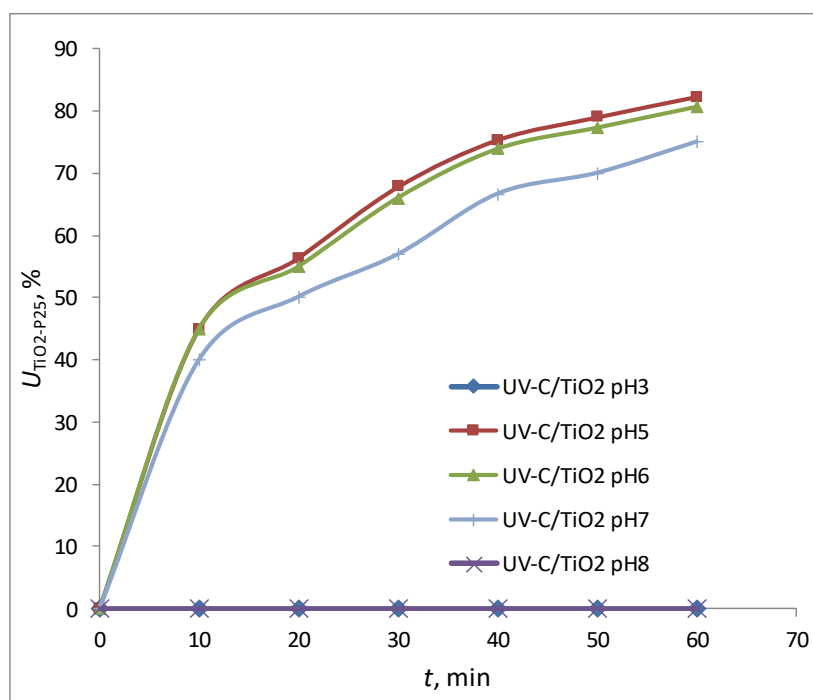
Razmotriti će se rezultati ponovne upotrebe TiO₂-P25 fotokatalizatora. Separacija fotokatalizatora iz reakcijske smjese u svrhu ponovne upotrebe temelji se na koagulaciji s FeCl₃ × 6 H₂O i kitozanom. Prethodno će se prikazati rezultati utjecaja pH na taloženje TiO₂-P25 fotokatalizatora bez prisutnosti koagulanta.

Utjecaj kiselosti na separaciju suspenzije fotokatalizatora za proces UV-C/TiO₂

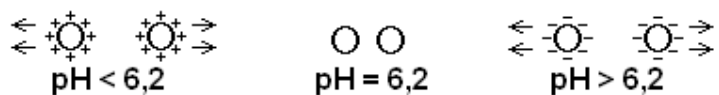
Rezultati stupnja taloženja TiO₂-P25 fotokatalizatora koji se temelje na promjeni pH vrijednosti nakon provedbe procesa UV-C/TiO₂ prikazani su na slici (4.20.).

Početni uvjeti fotokatalitičkog procesa provedeni su pri množinskoj koncentraciji SA od 0,2 mmol dm⁻³, pH 3 i masenoj koncentraciji TiO₂-P25 od 1 g dm⁻³. Pri navedenim početnim uvjetima proveden je proces fotokatalize u fotoreaktoru R1 pri UV-C zračenju od 60 min. Nakon završenog navedenog fotokatalitičkog procesa, korigiran je pH u svrhu taloženja suspenzije fotokatalizatora. Najučinkovitije taloženje suspenzije fotokatalizatora, nakon provedene fotokatalize, pokazuju redom sljedeće pH vrijednosti taloženja: 5 i 6 sa skoro identičnim vremenom taloženja (nakon 60 min uklonjeno je oko 80 % TiO₂-P25 fotokatalizatora), a zatim rezultati dobiveni pri pH 7 (nakon 60 min uklonjeno je oko 75 % TiO₂-P25 fotokatalizatora). Međutim, rezultati ostvareni pri taloženju temeljenom na pH 3 i 8 nisu pokazali uklanjanje suspenzije TiO₂ fotokatalizatora. Takva pojava može se objasniti preko točke nultog naboja TiO₂-P25 fotokatalizatora. Prema slici (4.21.) vidimo da je pri pH 6,2 površina TiO₂ fotokatalizatora neutralna (bez naboja). Iznad pH vrijednosti točke nultog naboja površina TiO₂ fotokatalizatora negativno je nabijena (pH > 6,2), a ispod točke nultog naboja (pH < 6,2) površina je pozitivno nabijena [132]. Ako se TiO₂ fotokatalizator nađe u pH sredini izvan točke nultog naboja, tada dolazi do odbijanja čestica TiO₂ fotokatalizatora. Do odbijanja dolazi jer svaka čestica posjeduje jednak naboj (pozitivan ili negativan, ovisno o pH sredini u kojoj se čestice nalaze) te dolazi do elektrostatskog odbijanja čestica (slika 4.21.). Kod pH područja 6,2 čestice praktički ne posjeduju naboj te se sudaranjem združuju i na taj način tvore nakupine. Na

taj način dolazi do nakupljanja čestica i povećanja njihove mase. Kada čestice dosegnu određenu masu, na njih jače počinju djelovati gravitacijske sile koje dovode do taloženja.



Slika 4.20. Prikaz taloženja $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora iz suspenzije nakon provedenog fotokatalitičkog procesa UV-C/ TiO_2 . Fotokatalitički proces proveden je u fotoreaktoru R1 uz UV-C zračenje pri $c_{\text{sa}} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže (30 min) i provedbe fotokatalize (60 min) podešen je pH na 3, 5, 6, 7 i 8 te je tijekom 60 min praćena promjena mutnoće $\text{TiO}_2\text{-P25}$ suspenzije.

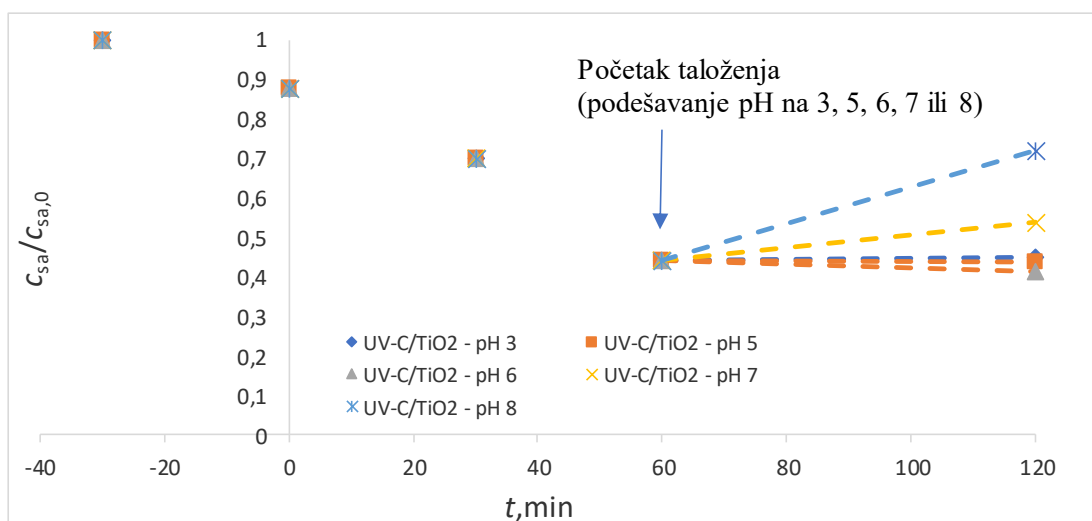


Slika 4.21. Prikaz međusobne interakcije čestica $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora u različitoj pH sredini

Iz rezultata je vidljivo da do taloženja ne dolazi kod pH vrijednosti od 3 i 8, jer su te dvije vrijednosti znatno dalje od točke nultog naboja. U tom slučaju čestice $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora na svojoj površini posjeduju veliku količinu pozitivnog naboja (kod pH 3) ili veliku količinu negativnog naboja (kod pH 7) te na taj način ne dolazi do združivanja i taloženja čestica $\text{TiO}_2\text{-P25}$ katalizatora. Međutim, što se pH vrijednost više približava točki nultog naboja tu se očituje brže taloženje. U tom slučaju čestice na svojoj površini posjeduju sve manje naboja, dolazi do

slabijeg elektrostatskog odbijanja te se očituje brže združivanje i nakupljanje čestica (kod pH 5, 6 i 7), a kao posljedica toga dolazi do taloženja.

S druge strane, promjena pH vrijednosti u cilju taloženja TiO₂-P25 fotokatalizatora nakon provedenog fotokatalitičkog procesa UV-C/TiO₂ ima utjecaj i na desorpciju SA s površine fotokatalizatora (kao što je objašnjeno ranije). Na slici (4.22.) prikazani su rezultati utjecaja desorpcije SA uslijed promjene pH nakon provedenog fotokatalitičkog procesa UV-C/TiO₂ u svrhu taloženja fotokatalizatora.



Slika 4.22. Prikaz promjene koncentracije SA uslijed promjene pH nakon završenog fotokatalitičkog procesa UV-C/TiO₂ (60 min). Početni uvjeti u fotokatalitičkom procesu provedenom u fotoreaktoru R1: $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, zračenje UV-C. Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na čestice fotokatalizatora (proces u mraku), od 0 do 60 min proveden je proces fotokatalize, a od 60 do 120 min dodatkom lužine proveden je proces taloženja.

Prema navedenim rezultatima taloženja optimalna pH vrijednost kod koje dolazi do učinkovitog taloženja TiO₂-P25 jest 6. Navedeni pH odgovara točki nultog naboja.

Separacija taloženjem temeljena na koagulaciji sa željezovim solima

Razmotrit će se rezultati separacije suspediranog fotokatalizatora nakon provedenog fotokatalitičkog procesa UV-C/TiO₂. Također će se prikazati rezultati ponovne upotrebe izdvojenog fotokatalizatora.

Utjecaj koncentracije koagulanta i pH na separaciju TiO₂-P25 za proces UV-C/TiO₂//FeCl₃

Rezultati prikazuju ovisnost koncentracije koagulanta FeCl₃ × 6H₂O i pH na stupanj taloženja TiO₂-P25 fotokatalizatora za proces UV-C/TiO₂//FeCl₃. U sljedećoj tablici (4.7.) prikazani su rezultati utjecaja množinske koncentracije koagulanta FeCl₃ × 6 H₂O i pH vrijednosti nakon 60 min taloženja, odnosno stupanj uklanjanja fotokatalizatora iz reakcijske smjese nakon provedenog fotokatalitičkog procesa UV-C/TiO₂.

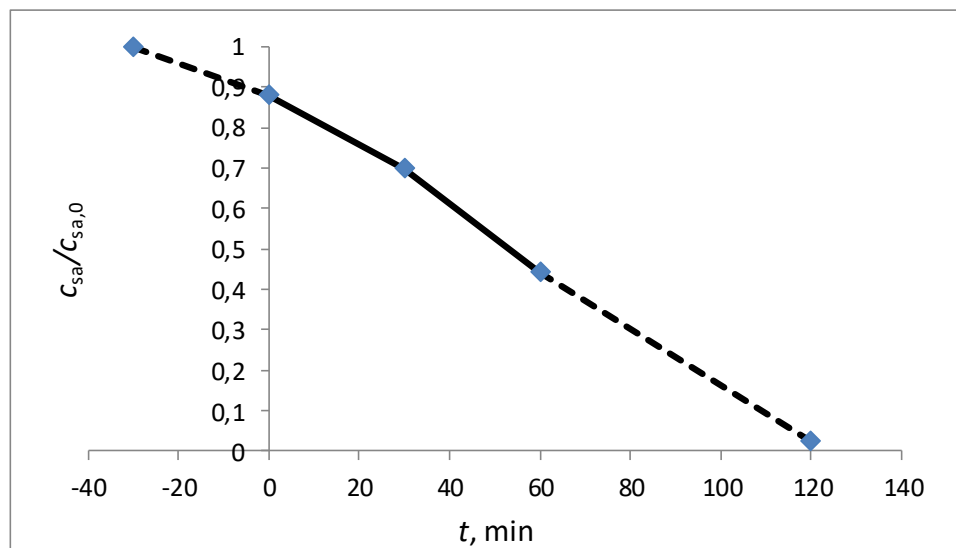
Tablica 4.7. Ovisnost koncentracije koagulanta FeCl₃ × 6H₂O i pH na stupanj taloženja TiO₂-P25 fotokatalizatora za proces UV-C/TiO₂//FeCl₃. Taloženje se odnosi na suspenziju fotokatalizatora dobivenu procesom fotokatalize u R1 fotoreaktoru pri UV-C zračenju (60 min), $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i uz $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$:

| <i>U_{TiO2-P25}</i> | | | | | | |
|-----------------------------|--|------|------|-------|------|------|
| pH | <i>c (FeCl₃ × 6 H₂O), mmol dm⁻³</i> | | | | | |
| | 0 | 0,63 | 1,25 | 1,88 | 2,50 | 3,75 |
| 5 | 82 % | 58 % | 85 % | 90 % | 70 % | 85 % |
| 6 | 81 % | 88 % | 92 % | 98 % | 94 % | 82 % |
| 7 | 74 % | 91 % | 95 % | 100 % | 96 % | 91 % |

Prema rezultatima prikazanim tablicom (4.7.) može se zaključiti da optimalna koncentracija koagulanta potrebna za maksimalno taloženje (maksimalni stupanju separacije) iznosi 1,88 mmol dm⁻³ pri pH 7.

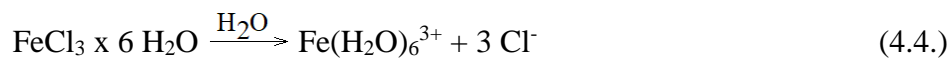
Proces UV-C/TiO₂//FeCl₃

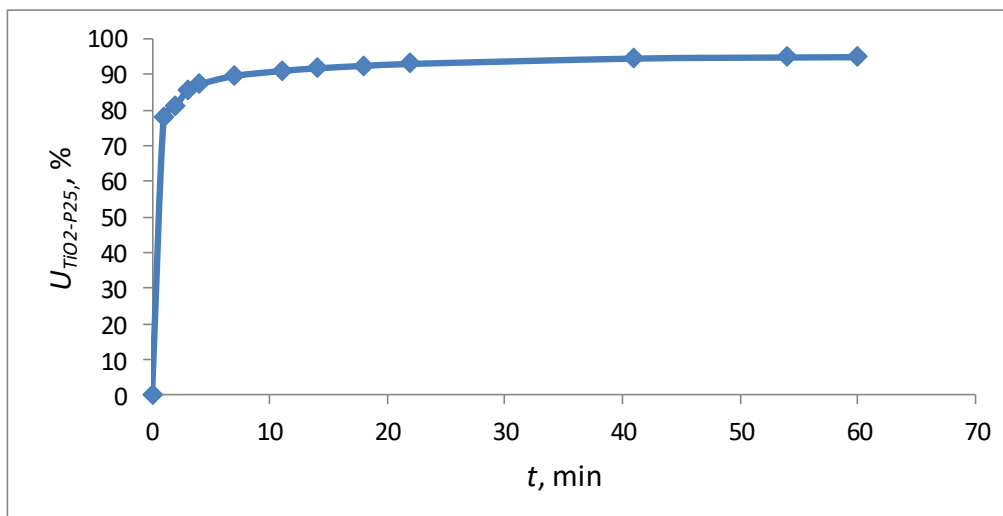
Rezultati u sklopu ovog podnaslova prikazuju stupanj uklanjanja SA i TiO₂-P25 pri utvrđenim optimalnim uvjetima koncentracije koagulanta i pH za proces UV-C/TiO₂//FeCl₃. Rezultati uklanjanja SA i stupnja uklanjanja suspendiranog TiO₂-P25 fotokatalizatora mogu se vidjeti na slikama (4.23.) i (4.24.).



Slika 4.23. Prikaz promjene koncentracije SA tijekom procesa UV-C/TiO₂/FeCl₃. Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Proces je proveden u R1 fotoreaktoru pri UV-C zračenju (60 min). Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na čestice fotokatalizatora (proces u mraku), od 0 do 60 min proveden je proces fotokatalize, u 60 min dodan je koagulant $c_{\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}} = 1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$ i podešen pH na 7, a od 60 do 120 min proveden je proces taloženja.

Do separacije dolazi zbog koagulacije željezove soli [234]. Trovalentna željezova sol nakon disocijacije u suspenziji stupa u kemijsku reakciju s hidroksilnim ionima [234]. Na taj način kemijskom reakcijom dolazi do stvaranja željezova hidroksida, što je prikazano jednadžbama (4.4.) i (4.5.).





Slika 4.24. Prikaz stupnja uklanjanja TiO₂-P25 u vremenu za proces UV-C/TiO₂//FeCl₃. Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Proces je proveden u fotoreaktoru R1 pri UV-C zračenju. Nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže (30 min) i provedbe fotokatalize (60 min) dodan je koagulant $C_{\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}} = 1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$, podešen je pH na 7 te je tijekom 60 min praćena promjena mutnoće TiO₂-P25 suspenzije.

Prema navedenim reakcijama, željezov hidroksid precipitira te na taj način zahvaća suspendirane čestice TiO₂-P25 fotokatalizatora [234]. Zbog nastale veće mase krute faze, odnosno smjese željezova hidroksida i čestica TiO₂-P25 fotokatalizatora, dolazi do taloženja, odnosno separacije fotokatalizatora. Talog se može izdvojiti na način da se reakcijska otopina dekantira.

Talog koji je dobiven dekantiranjem reakcijske otopine sadrži adsorbirane čestice TiO₂-P25 i željezov hidroksid te se može ponovno iskoristiti u novom ciklusu fotokatalize. Prilikom dodavanja taloga u novi ciklus dolazi do otapanja željezova hidroksida i stvaranja suspenzije TiO₂-P25 fotokatalizatora. Do otapanja taloga u novom ciklusu dolazi zbog kiselih uvjeta koji prevladavaju u početnoj otopini SA (pH 3), što se može prikazati prema sljedećoj kemijskoj jednadžbi:



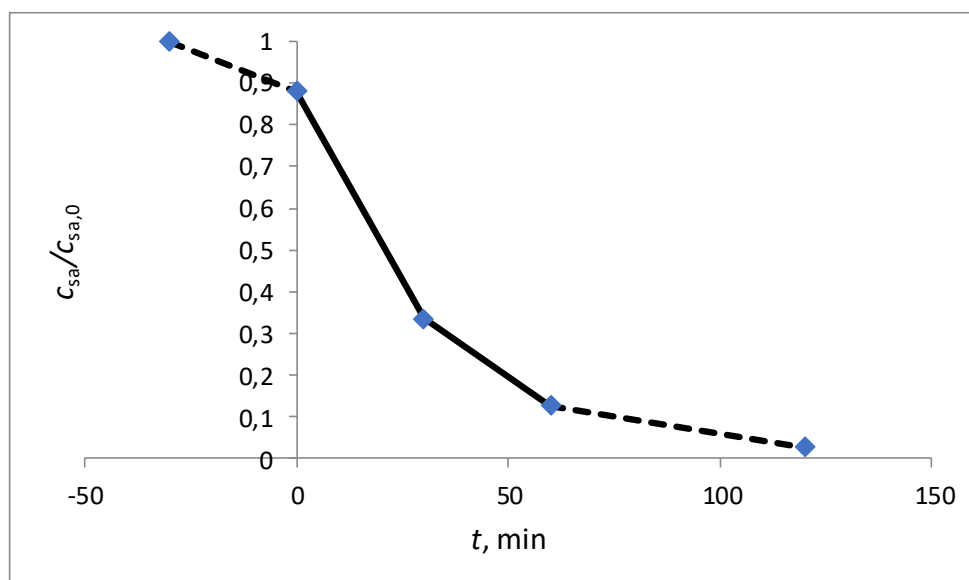
Na taj način, u novom ciklusu dobivamo proces u kojem je željezo prisutno u otopljenom obliku te je kao takvo prisutno za vrijeme provedbe procesa fotokatalize (UV-C/TiO₂). Otopljeno željezo može imati utjecaj na fotokatalitički proces razgradnje SA, a istodobno poslužiti kao koagulant na kraju provedenog procesa fotokatalize.

Prema navedenoj ideji, ispitan je utjecaj otopljenog Fe^{3+} na razgradnju SA tijekom fotokatalize (UV-C/ TiO_2) i separacije TiO_2 -P25 fotokatalizatora.

Proces FeCl_3 //UV-C/ TiO_2

Rezultati se odnose na uklanjanje SA i stupanj uklanjanja suspendiranog TiO_2 -P25 fotokatalizatora u procesu FeCl_3 //UV-C/ TiO_2 , a mogu se vidjeti na slikama (4.25.) i (4.26.).

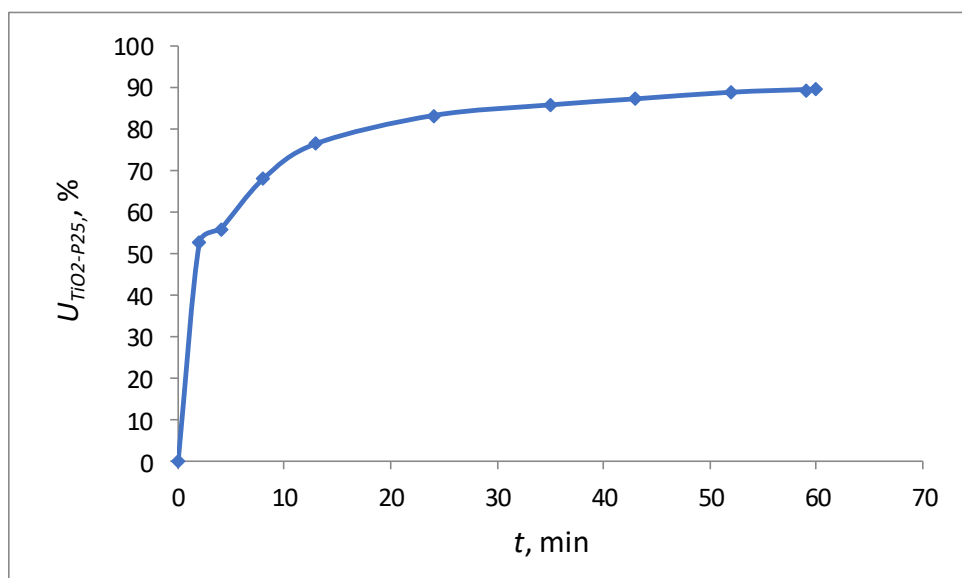
Navedeni proces podrazumijeva da se FeCl_3 dodaje u reakcijsku otopinu prije početka procesa fotokatalize te se nakon fotokatalitičkog procesa koristi kao koagulant za taloženje fotokatalizatora.



Slika 4.25. Prikaz fotokatalitičkog procesa FeCl_3 //UV-C/ TiO_2 . Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Proces je proveden u fotoreaktoru R1 pri UV-C zračenju. Proces se odnosi na prikaz preostale koncentracije SA u suspenziji ili otopini izmjerenoj u R1 fotoreaktoru. Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na površinu fotokatalizatora (proces u mraku), u 0 min dodan je koagulant $c_{\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}} = 1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$, od 0 do 60 min proveden je fotokatalitički proces, a od 60 do 120 min podešen je pH na 7 radi pokretanja procesa taloženja.

Ako se uspoređi proces fotokatalize bez prisutnih iona željeza za vrijeme zračenja suspenzije SA i TiO_2 -P25 (proces UV-C/ TiO_2 // FeCl_3 , slika 4.23.) s procesom koji posjeduje željezove ione za vrijeme zračenja (proces FeCl_3 //UV-C/ TiO_2 , slika 4.25.), vidljivo je da se brzine kemijskih reakcija razgradnje SA u fotokatalitičkim procesima razlikuju. Također je očita razlika i u brzini

taloženja TiO₂-P25 fotokatalizatora (slika 4.24. i 4.26.). Može se zaključiti da ioni željeza za vrijeme fotokatalize imaju pozitivan učinak na brzinu fotokatalitičke razgradnje SA (proces FeCl₃//UV-C/TiO₂). Međutim, kod završetka fotokatalize i provedbe procesa taloženja od 60 min, ioni željeza ne pokazuju zadovoljavajuću koagulaciju, a time ni separaciju suspendiranog TiO₂-P25 kao jednaka koncentracija željeza u procesu UV-C/TiO₂//FeCl₃.



Slika 4.26. Prikaz stupnja separacije TiO₂-P25 u vremenu uz koagulant FeCl₃ × 6 H₂O. Koagulant je dodan prije procesa fotokatalize (FeCl₃//UV-C/TiO₂). Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Proces je proveden u R1 fotoreaktoru pri UV-C zračenju. Nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže (30 min) dodan je koagulant $c_{\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}} = 1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$ i proveden proces fotokatalize (60 min); nakon fotokatalize podešen je pH na 7 te je tijekom 60 min praćena promjena mutnoće TiO₂-P25 suspenzije.

Moglo bi se zaključiti da su željezovi ioni tijekom procesa fotokatalize izgubili određeno svojstvo koje doprinosi koagulaciji željeza. Jedan od mogućih razloga jest taj da disocirani Fe³⁺ tijekom fotokatalitičkih reakcija dijelom reducira u Fe²⁺ te kao takav za vrijeme taloženja pokazuje manje učinkovitu separaciju. Slično je opisano i u radu *Baran i sur.* [234]. S druge strane, Fe³⁺ ioni u fotokatalitičkom se procesu ponašaju slično kao molekule kisika (elektron akseptori) te se mogu reducirati elektronima koji se nalaze na površini fotokatalizatora (reakcija 4.7.) [62, 269, 270].

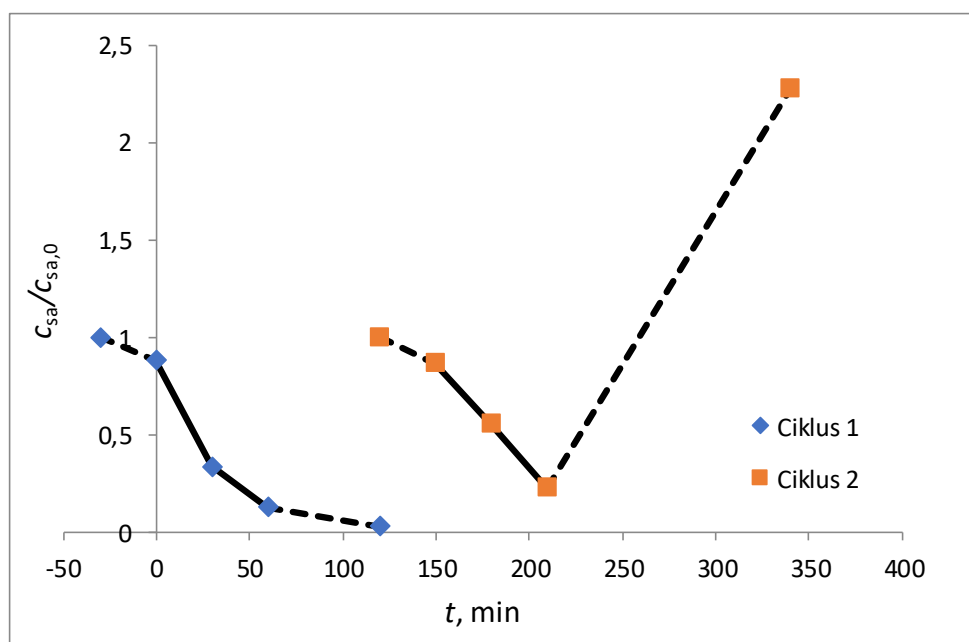


Na taj način Fe^{3+} sprječava reakciju rekombinacija fotogeneriranih parova elektrona i šupljina, a to se ogleda i u većoj brzini fotokatalitičke razgradnje SA, kako je i pokazano u rezultatima na slici (4.25.).

Provedba procesa UV-C/(TiO₂-Fe)_T uz primjenu $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

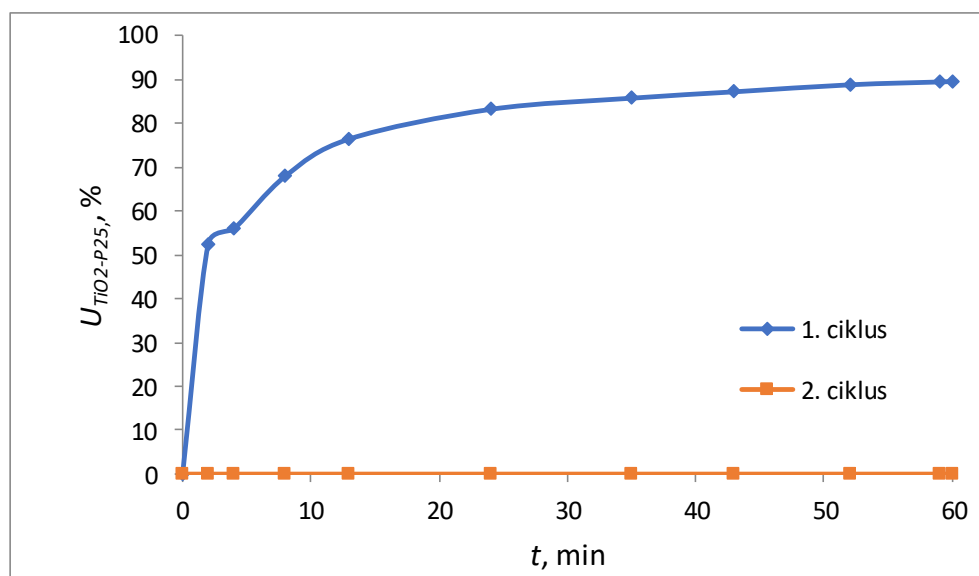
Prema slici (4.27.) prikazan je rezultat razgradnje SA procesom UV-C/(TiO₂-Fe)_T koji podrazumijeva provedbu dva procesa FeCl_3 //UV-C/TiO₂, od kojih drugi proces koristi istaloženi TiO₂-P25 fotokatalizator iz prvog procesa.

Rezultat stupnja uklanjanja fotokatalizatora tijekom ponovne upotrebe fotokatalizatora u dva fotokatalitička ciklusa prikazan je na slici (4.28.).



Slika 4.27. Prikaz promjene koncentracije SA za dva ciklusa fotokatalitičke razgradnje otopine $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Prvi i drugi ciklus (FeCl_3 //UV-C/TiO₂) provedeni su u fotoreaktoru R1 pri UV-C zračenju. Separirani TiO₂-P25 fotokatalizator iz prvog ciklusa korišten je u drugom ciklusu. Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na površinu fotokatalizatora, u 0 min dodan je koagulant $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ($1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$), od 0 do 60 min proveden je fotokatalitički proces, a od 60 do 120 min podešen je pH na 7 radi pokretanja procesa taloženja. Drugi ciklus počinje dekantiranjem taloga iz prvog ciklusa, podešavanjem pH na 3 i adsorpcijom od 120 do 150 min, od 150 do 210 min proveden je fotokatalitički proces, u 210 min podešen je pH na 7, a od 210 do 270 min praćen je proces taloženja.

Nakon fotokatalitičke razgradnje (UV-C/TiO₂) u drugom ciklusu, razina SA dosegla je približno jednak stupanj uklanjanja kao i u prvom ciklusu. Na kraju fotokatalize u drugom ciklusu, podešavanjem pH na 7 nije se uspostavio proces taloženja (slika 4.28.), dok je koncentracija SA naglo porasla (slika 4.27.). Koncentracija SA naglo je porasla zbog desorpcije SA sa suspendiranog fotokatalizatora radi povećanja pH. U istom eksperimentu proveo se pokušaj povećanja pH na 13, u svrhu taloženja željeza, međutim nije došlo do njegova taloženja bez obzira na vrlo visoku koncentraciju hidroksilnih iona. Moglo bi se zaključiti da je u drugom ciklusu većina Fe³⁺ prešla u Fe²⁺, ili možda čak u elementarno željezo prema kemijskoj reakciji (4.7.) i (4.8.) [269]:



Slika 4.28. Prikaz stupnja separacije TiO₂-P25 u vremenu za dva ciklusa fotokatalitičke razgradnje otopine $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Prvi i drugi ciklus (FeCl₃/UV-C/TiO₂) provedeni su u R1 fotoreaktoru pri UV-C zračenju. Separirani TiO₂-P25 fotokatalizator iz prvog ciklusa korišten je u drugom ciklusu. Nakon 30 min adsorpcije SA na površinu fotokatalizatora dodan je koagulant FeCl₃ × 6 H₂O (1,88 mmol dm⁻³) te je proveden fotokatalitički proces. Nakon fotokatalitičkog procesa podešen je pH na 7 zbog pokretanja procesa taloženja. Drugi ciklus počinje dekantiranjem taloga iz prvog ciklusa, podešavanjem pH na 3 i adsorpcijom od 30 min nakon čega slijedi 60 min fotokatalitičkog procesa, a zatim je podešen pH na 7 kako bi se pokrenuo proces taloženja.

Kako bi se potvrdila navedena pretpostavka, da se Fe^{3+} tijekom zračenja reducira u Fe^{2+} , proveden je eksperiment gdje se u reakcijsku smjesu, umjesto Fe^{3+} , dodaju ioni Fe^{2+} .

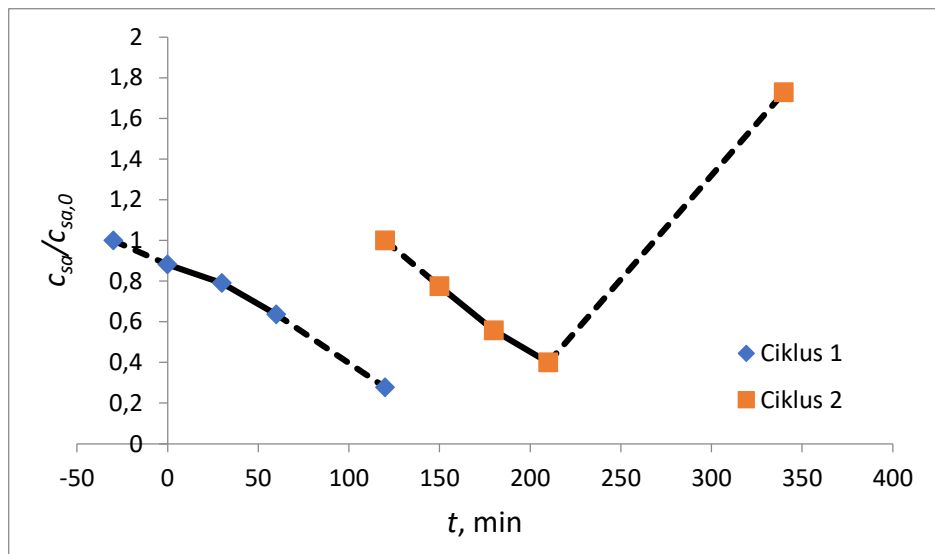
Provedba procesa UV-C/(TiO₂-Fe)_T uz primjenu $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

Kako bi se ispitao utjecaj Fe^{2+} na stupanj uklanjanja TiO₂-P25 fotokatalizatora, kao i na razgradnju, adsorpciju i desorpciju SA, provedeni su eksperimenti s koagulantom $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ u procesu UV-C/(TiO₂-Fe)_T.

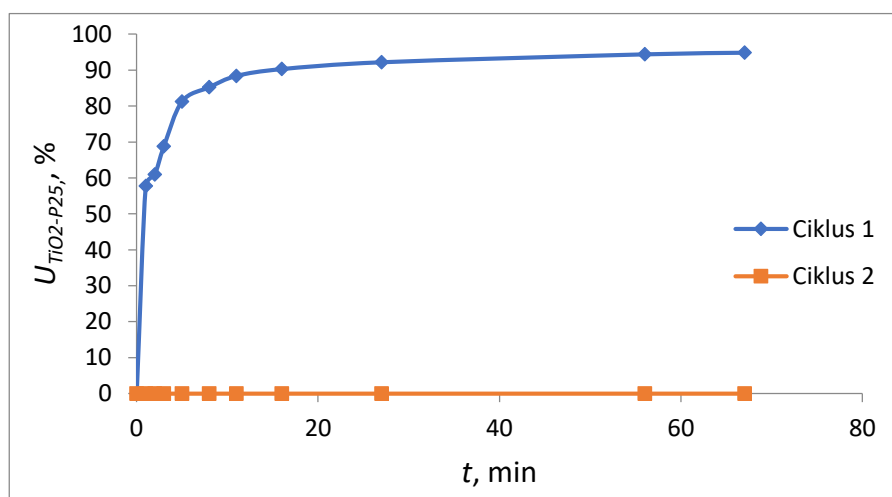
Proces UV-C/(TiO₂-Fe)_T podrazumijeva provedbu dva procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$, od kojih drugi proces koristi istaloženi TiO₂-P25 fotokatalizator iz prvog procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$.

Rezultati koji prikazuju utjecaj Fe^{2+} na razgradnju, adsorpciju i desorpciju SA prikazani su na slici (4.29.), dok su rezultati koji prikazuju utjecaj stupnja uklanjanja TiO₂-P25 fotokatalizatora u dva ciklusa prikazana na slici (4.30.).

Ako se usporede rezultati prikazani na slici (4.2.) koji prikazuju obični fotokatalitički proces UV-C/TiO₂ (proces bez prisutnih iona željeza) i (4.29.) koji prikazuje dva ciklusa procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$, vidljivo je da preostala SA za obični fotokatalitički proces (UV-C/TiO₂) iznosi 44 %, dok kod prvog ciklusa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ ona iznosi 63 %. Pri jednakim uvjetima trovalentno željezo pokazuje razinu preostale SA od 12 % ($\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$). Može se zaključiti da su Fe^{2+} ioni imali inhibitori učinak na fotokatalitičku razgradnju SA u prvom ciklusu. Na temelju analize prvih ciklusa fotokatalize, prema stupnju razgradnje SA, najveću razgradnju pokazuju procesi redom: $\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2 > \text{UV-C}/\text{TiO}_2 > \text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$.



4.29. Prikaz promjene koncentracije SA za dva ciklusa fotokatalitičke razgradnje $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ otopine SA s koncentracijom fotokatalizatora od 1 g dm^{-3} i pH 3. Prvi i drugi ciklus ($\text{FeCl}_2/\text{UV-C}/\text{TiO}_2$) provedeni su u R1 fotoreaktoru pri UV-C zračenju. Separirani $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizator iz prvog ciklusa korišten je u drugom ciklusu. Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na površinu fotokatalizatora, u 0 min dodan je koagulant $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$), od 0 do 60 min proveden je fotokatalitički proces, a od 60 do 120 min podešen je pH na 7 zbog pokretanja procesa taloženja. Drugi ciklus počinje dekantiranjem taloga iz prvog ciklusa, podešavanjem pH na 3 i adsorpcijom od 120 do 150 min, od 150 do 210 min proveden je fotokatalitički proces, u 210 min podešen je pH na 7, a od 210 do 270 min praćen je proces taloženja.



Slika 4.30. Prikaz stupnja separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ u vremenu za dva ciklusa fotokatalitičke razgradnje otopine $c_{\text{sa}} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Prvi i drugi ciklus ($\text{FeCl}_2/\text{UV-C}/\text{TiO}_2$) provedeni su u R1 fotoreaktoru pri UV-C zračenju. Separirani $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizator iz prvog ciklusa korišten je u drugom ciklusu. Nakon 30 min adsorpcije SA

na površinu fotokatalizatora dodan je koagulant $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ($1,88 \text{ mmol dm}^{-3}$) te je proveden fotokatalitički proces. Nakon fotokatalitičkog procesa podešen je pH na 7 zbog pokretanja procesa taloženja. Drugi ciklus počinje dekantiranjem taloga iz prvog ciklusa, podešavanjem pH na 3 i adsorpcijom od 30 min nakon čega slijedi 60 min fotokatalitičkog procesa, a zatim je podešen pH na 7 kako bi se pokrenuo proces taloženja.

U drugom ciklusu procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$, SA je imala približno jednaku konverziju kao i obični proces $\text{UV-C}/\text{TiO}_2$. Prema navedenom, željezovi ioni nisu imali promotorski učinak na fotokatalitičku razgradnju SA u drugom ciklusu procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$. Nakon podešavanja pH na 7 u drugom ciklusu procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ došlo je do otpuštanja SA desorpcijom, kao i u drugom ciklusu kod procesa $\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$.

S druge strane, prvi ciklus separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora kod procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ pokazao je stupanj separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ od približno 95 %, dok je proces $\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ u prvom ciklusu pokazao stupanj separacije od 90 % nakon 60 min taloženja. Može se zaključiti da Fe^{2+} u procesu prvog ciklusa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ pokazuje za približno 5 % bolju separaciju od Fe^{3+} u usporedbi s procesom prvog ciklusa $\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$. Pri uvjetima u kojima su provedeni eksperimenti koagulacije, dobiveni rezultati separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ne poklapaju se s eksperimentima provedenima od strane *Baran i sur.* [234] koji navode da redukcijom nastali Fe^{2+} ioni imaju manje efikasnu separaciju $\text{TiO}_2\text{-P25}$ [234].

Prema navedenom, moglo bi se zaključiti da u prvom ciklusu procesa $\text{FeCl}_3//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ početni Fe^{3+} ioni oksidiraju u Fe^{2+} . Zbog prisutne redukcije Fe^{3+} u Fe^{2+} dolazi do efikasnije razgradnje SA, jer se Fe^{3+} ioni reduciraju s fotogeneriranim elektronima i time sprječavaju rekombinaciju sa šupljinama (rezultati prvog ciklusa na slici 4.27.). Na sličan način u prvom ciklusu procesa $\text{FeCl}_2//\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ početni Fe^{2+} ioni oksidiraju u Fe^{3+} . Zbog prisutne oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} zapaža se inhibicija razgradnje SA u usporedbi s klasičnim procesom $\text{UV-C}/\text{TiO}_2$ [270]. Inhibicija se odigrava zbog reakcije oksidacije Fe^{2+} s hidroksilnim radikalima, što za posljedicu ima usporenje brzine razgradnje s obzirom na obični proces $\text{UV-C}/\text{TiO}_2$. Također je moguća reakcija oksidacije Fe^{2+} s fotogeneriranim šupljinama, što uzrokuje smanjenje broja šupljina na TiO_2 fotokatalizatoru, a time i sporiju razgradnju SA [270].

Prema rezultatima eksperimenta, moguće je provesti uklanjanje suspenzije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora nakon provedenog procesa fotokatalize. Također je moguće provesti fotokatalizu

i uz prisutan Fe^{3+} , kao katalizator koji ubrzava fotokatalitičku razgradnju SA. Rezultati u ovom istraživanju također su pokazali da nije moguće provesti regeneraciju taloga u novom fotokatalitičkom ciklusu.

Separacija taloženjem temeljena na koagulaciji s kitozanom

Separacija kitozanom temelji se na koagulaciji kitozana i njegovu taloženju u suspenziji fotokatalizatora. Kako bi se izbjegla fotokatalitička razgradnja kitozana tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa, kitozan se u otopinu dodaje naknadno, odnosno nakon završetka fotokatalitičkog procesa razgradnje SA.

Kako bi se dobila optimalna vrijednost masene koncentracije kitozana i pH potrebnog za koagulaciju kitozana, odnosno maksimalnu separaciju suspendiranog $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora, provedeni su sljedeći eksperimenti.

Utjecaj koncentracije koagulantna i kiselosti na separaciju suspenzije fotokatalizatora u procesu UV-C/($\text{TiO}_2\text{-kitozan}$)_T

Prema sljedećoj tablici (4.8.) prikazani su rezultati utjecaja masene koncentracije koagulantna kitozana i pH na stupanj separacije suspendiranog $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora. Separacija fotokatalizatora odvija se nakon provedenog procesa fotokatalize, a mjerena je u vremenu od 60 min.

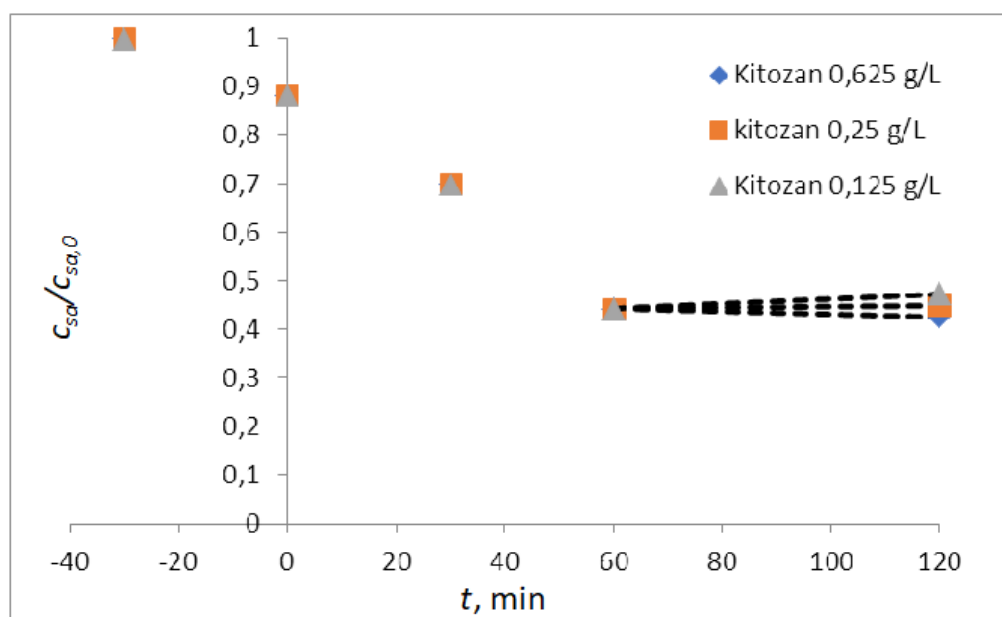
Tablica 4.8. Prikaz utjecaja masene koncentracije i pH na stupanj separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora za proces UV-C/($\text{TiO}_2\text{-kitozan}$)_T. Rezultati se temelje na separaciji suspenzije dobivene iz fotoreaktora R1 pod UV-C zračenjem (60 min) pri $c_{\text{sa}} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$:

| pH | Masena koncentracija kitozana, g dm^{-3} | | |
|-----|---|-------------------------|-------------------------|
| | 0,12 g dm^{-3} | 0,25 g dm^{-3} | 0,62 g dm^{-3} |
| 4 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 |
| 8,5 | 95,3 | 98,3 | 97,7 |

Rezultati u tablici (4.8.) prikazuju optimalnu pH vrijednost pri kojoj se odvija maksimalni stupanj separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Optimalni uvjeti nalaze se pri pH 8,5 i masenoj koncentraciji kitozana od $0,25 \text{ g dm}^{-3}$. Pri navedenoj optimalnoj vrijednosti maksimalna separacija suspenzije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora iznosi 98,3 %.

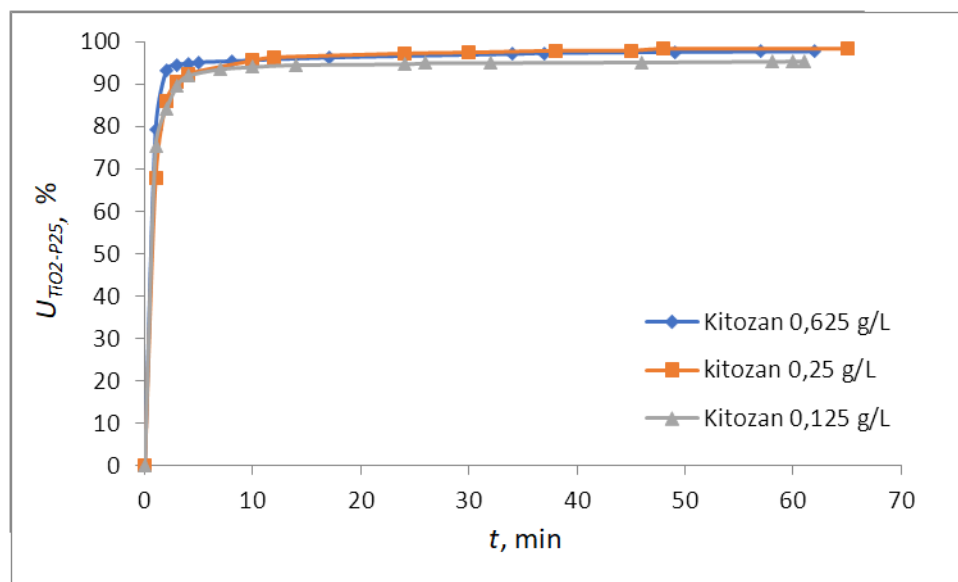
Koagulacija kitozana odigrava se zbog precipitacije kitozana u alkalnim uvjetima (pH 8,5). Polimer kitozana zapravo je deacetilirani oblik polimera N-acetilglukozamin (hitin), koji primarno sadrži amino skupinu. Pri kiselim uvjetima dolazi do otapanja kitozana zbog toga što amino skupina na sebe veže H^+ , odnosno dolazi do protoniranja amino skupina. Međutim ukoliko se otopljeni kitozan nađe u alkalnom mediju, tada dolazi do deprotoniranja amino skupine te kao posljedica toga dolazi do taloženja, odnosno koagulacije, jer kitozan nije prisutan u ionskom obliku. Flokule kitozana tijekom svog rasta zahvaćaju suspenziju TiO_2 -P25 fotokatalizatora te se zbog svoje veće gustoće talože i sedimentiraju.

Osim prikazanih optimalnih uvjeta, provedeni su procesi separacije fotokatalizatora pri utvrđenim optimalnim uvjetima za proces $UV-C/(TiO_2\text{-kitozan})_T$. Na slici (4.31.) prikazani su rezultati utjecaja masene koncentracije koagulanta kitozana na promjenu koncentracije SA, dok su na slici (4.32.) prikazani rezultati stupnja separacije suspenzije TiO_2 -P25 fotokatalizatora iz navedenog procesa.



Slika 4.31. Prikaz promjene koncentracije SA u vremenu za proces $UV-C/(TiO_2\text{-kitozan})_T$.

Proces fotokatalitičke razgradnje i taloženja provodio se u R1 fotoreaktoru pod UV-C zračenjem. Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\gamma_{TiO_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na površinu fotokatalizatora (proces u mraku), od 0 do 60 min proveden je fotokatalitički proces (60 min), u 60 min dodan je kitozan $\gamma_{kitozan} = 0,25 \text{ g dm}^{-3}$ i podešen pH na 8,5, a od 60 do 120 min provedeno je taloženje.



Slika 4.32. Prikaz stupnja separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ u vremenu za proces UV-C/ $(\text{TiO}_2\text{-kitozan})_T$. Početni uvjeti $c_{\text{sa}} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Nakon 30 min adsorpcije SA na površinu fotokatalizatora proveden je fotokatalitički proces (60 min). Nakon fotokatalitičkog procesa dodan je koagulant kitozan $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 0,25 \text{ g dm}^{-3}$ te je podešen pH na 8,5 zbog pokretanja procesa taloženja.

Prema rezultatima na slici (4.32.) vidljivo je da kitozan vrlo brzo postiže maksimalnu vrijednost separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora. Stupanj separacije $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizatora uz primjenu kitozana postiže separaciju $> 95 \%$.

Provedba ciklusa fotokatalitičke razgradnje temeljena na separaciji s kitozonom

Kako bi se ponovno upotrijebio istaloženi $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fotokatalizator nakon fotokatalitičkog procesa UV-C/ TiO_2 , provodi se proces dekantiranja otopine od taloga koji se sastoji od kitozana i fotokatalizatora. Tako dobiveni talog podvrgava se sušenju i žarenju. Žarenjem se organski polimer kitozan termički raspada pri čemu zaostaje reciklirani fotokatalizator. Tako dobiveni reciklirani fotokatalizator koristi se u novom ciklusu fotokatalize.

Prema tablici (4.9.) prikazani su rezultati mjerene organske tvari nakon provedenih ciklusa fotokatalize s recikliranim fotokatalizatorom.

Tablica 4.9. Prikazuje primijenjenu temperaturu žarenja i vrijeme žarenja separiranog fotokatalizatora. Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($\text{TOC} = 16,8 \text{ mgC dm}^{-3}$), $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ uz primjenu UV-C zračenja u R1 fotoreaktoru. Nakon 30 min adsorpcije SA na površinu fotokatalizatora proveden je fotokatalitički proces (60 min). Nakon fotokatalitičkog procesa dodan je koagulant kitozan $\gamma_{\text{kitozan}} = 0,25 \text{ g dm}^{-3}$ te je podešen pH na 8,5 radi pokretanja procesa taloženja:

| Ciklus | $T_{\text{žarenja}},$ °C | $t_{\text{žarenja}}, \text{ min}$ | TOC, mg C dm^{-3} |
|--|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 1. UV-C/(TiO₂-kitozan)_T | - | - | 9,34 |
| 2. UV-C/(TiO₂-kitozan)_T | 600 | 120 | 11,23 |
| 3. UV-C/(TiO₂-kitozan)_T | 600 | 200 | 387,94 |

U prvom ciklusu 1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T korištena je svježa otopina 0,2 mmol dm⁻³ SA koja ima 16,8 mgC dm⁻³ uz svježe dodani fotokatalizator TiO₂-P25.

Nakon provedenog prvog ciklusa fotokatalize i taloženja s kitozonom (1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T) izmjerena zaostala organska tvar u otopini iznosi 9,34 mgC dm⁻³. Prema tablici (4.9.) može se zaključiti da je u navedenom procesu uklonjeno 44,4 % organske tvari. Ako se usporedi proces 1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T s procesom UV-C/TiO₂ u pogledu uklanjanja ukupne organske tvari, tada je vidljivo da proces 1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T ima veći stupanj uklanjanja ukupne organske tvari u usporedbi s procesom UV-C/TiO₂ (ukupno uklonjena organska tvar iznosi 35,2 %). Veći stupanj uklanjanja koji ima proces 1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T može se pripisati dodatnoj adsorpciji/zahvaćanju razgradnih produkata od strane koagulacije kitozana. Iz procesa 1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T izdvojeni se talog suši i žari (120 min pri 600 °C) te se primjenjuje kao reciklirani fotokatalizator u novom procesu 2.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T.

Nakon provedenog drugog ciklusa fotokatalize i taloženja s kitozonom (2.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T) izmjerena zaostala organska tvar u otopini iznosi 11,23 mgC dm⁻³. Ako se uzme u obzir da je na početku procesa 2.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T dodana svježa otopina 0,2 mmol dm⁻³ SA koja ima 16,8 mgC dm⁻³ uz reciklirani fotokatalizator iz procesa 1.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T, tada se može zaključiti da je dio organske tvari unesen u sustav putem recikliranog fotokatalizatora. Prema navedenom, može se zaključiti da pri uvjetima žarenja nije u potpunosti uklonjena organska tvar, odnosno kitozan. Iz procesa 2.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T izdvojeni se talog suši i žari (200 min pri 600 °C) te se primjenjuje kao reciklirani fotokatalizator u novom procesu 3.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T.

Nakon provedenog trećeg ciklusa fotokatalize i taloženja s kitozonom (2.UV-C/(TiO₂-kitozan)_T) izmjerena zaostala organska tvar u otopini iznosi 387,49 mgC dm⁻³. Može se zaključiti da pri navedenim uvjetima žarenja nije moguće ukloniti zaostalu organsku tvar koja uglavnom dolazi od strane kitozana.

4.3.2. Ponovna upotreba fotokatalizatora temeljena na imobilizaciji fotokatalizatora

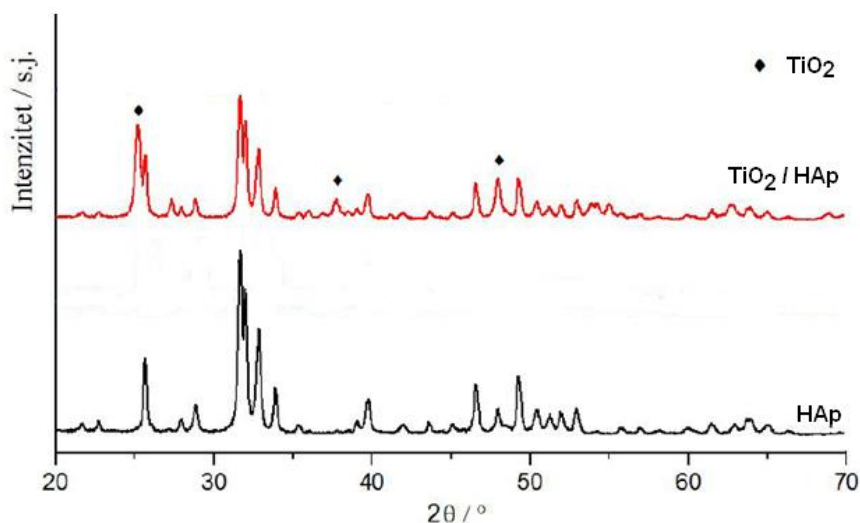
Razmotrit će se rezultati fotokatalitičkih procesa koji su provedeni s imobiliziranim TiO₂ fotokatalizatorom na hidroksiapatitu i staklu te upotreba imobiliziranih fotokatalizatora u novom ciklusu fotokatalize.

Imobilizacija TiO₂ na nosaču hidroksiapatita i provedba razgradnje salicilne kiseline u više ciklusa

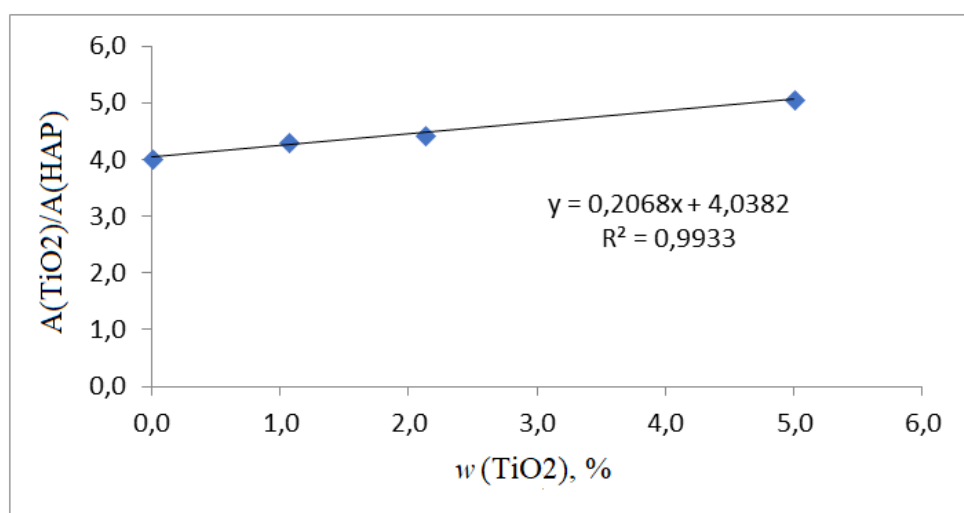
Karakterizacija fotokatalizatora na nosaču hidroksiapatita

Difraktogrami nežarenog i žarenog uzorka hidroksiapatita dobivenog nakon hidrotermalne sinteze pri 200 °C tijekom 72 h i hidroksiapatita impregniranog s 5 %-tnom suspenzijom TiO₂ u izopropanolu (TiO₂/HAp) prikazani su na slici (4.33.).

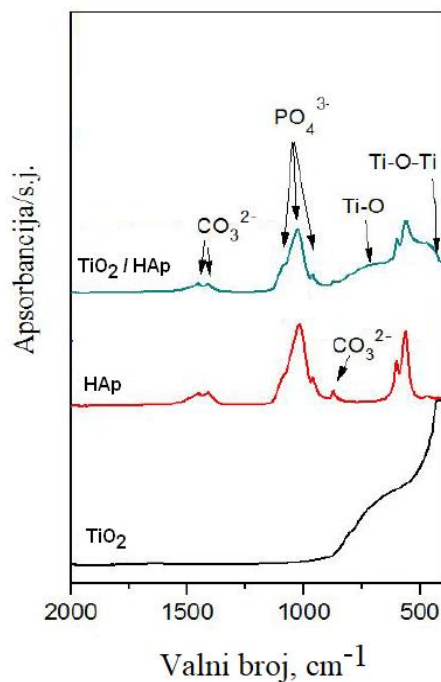
Iz prikazanih difraktograma vidljivi su intenzivniji difrakcijski maksimumi karakteristični za hidroksiapatit koji se javljaju pri $2\theta \approx 25.66^\circ$, 31.68° , 32.87° i 46.56° , što je potvrđeno i karticom za difrakcijsku analizu praška za HAp broj 74-0565. Difraktogram HAp-a nakon impregnacije s 5 %-tnom suspenziom TiO₂ prikazuje dodatne difrakcijske maksimume pri kutovima $2\theta \approx 25.20^\circ$, 37.76° i 48.086° koji su karakteristični za TiO₂ fazu, što je potvrđeno karticom za difrakcijsku analizu praška za TiO₂ broj 12-1276. Dobiveni rezultati jasno pokazuju prisutnost TiO₂ faze na površini HAp nosača.

Slika 4.33. XRD difraktogrami uzorka HAp i TiO₂/HAp

Metodom poznatog dodatka kvantitativno je određena količina TiO₂ fotokatalizatora u imobiliziranom TiO₂/HAp kompozitu. Iz difraktograma baždarnih smjesa s različitim udjelom dodanog TiO₂ od 0, 1, 2 i 5 % izračunate su površine ispod najintenzivnijih difrakcijskih maksimuma koji se za HAp javlja na $2\theta = 25.66^\circ$, a za TiO₂ na $2\theta = 25.2^\circ$ i 27.3° . Omjer površina difrakcijskih maksimuma za TiO₂ i HAp u ovisnosti o udjelu poznatog dodatka (TiO₂) daje baždarni pravac prikazan na slici (4.34.). Udio TiO₂ u uzorku izračunat je iz jednadžbe baždarnog pravca te iznosi 19,53 %.

Slika 4.34. Baždarni dijagram smjese TiO₂ u TiO₂/HAp kompozitu dobiven metodom poznatog dodatka

FTIR spektri uzoraka hidroksiapatita i TiO_2/HAp kompozita te čistog TiO_2 praha prikazani su na slici (4.35.). Osim PO_4^{3-} i CO_3^{2-} vrpce, FTIR spektar TiO_2/HAp pokazuje dodatnu široku vrpcu na području od 650 do 800 cm^{-1} koji se pripisuje istežanju Ti-O veze i vrpce na 440 cm^{-1} koja se pripisuje istežanju Ti-O-Ti veze.

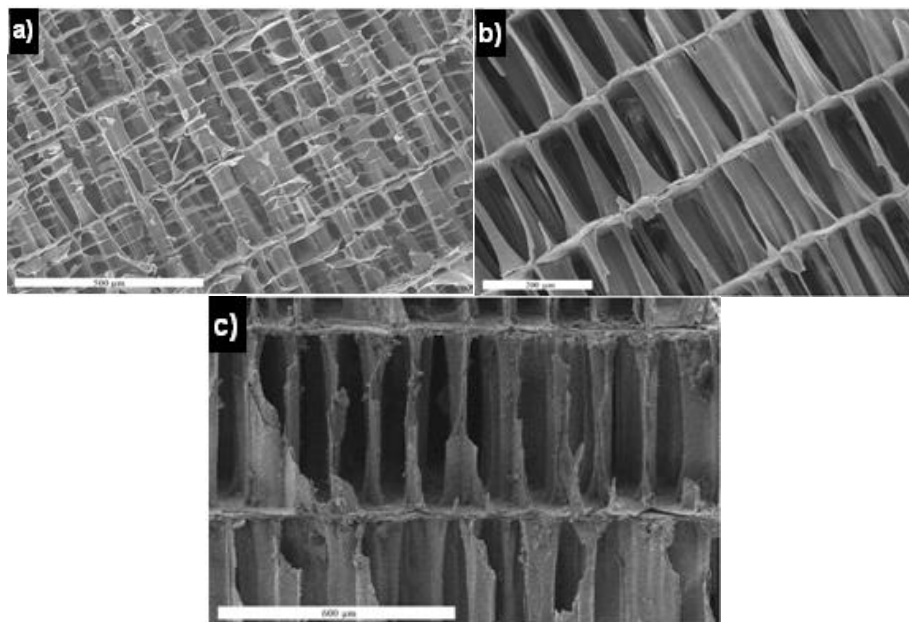


Slika 4.35. FTIR spektri uzorka HAp i TiO_2/HAp te čistog TiO_2 prikazani između 2000 do 450 cm^{-1}

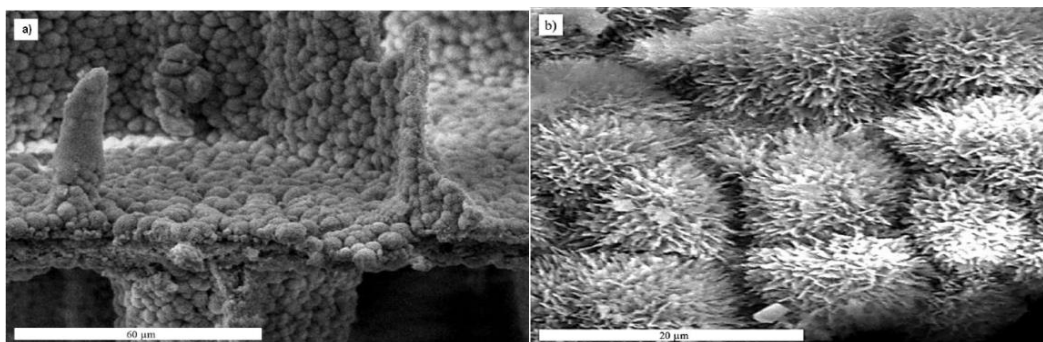
Spektri snimljenih uzoraka ne pokazuju pomake karakterističnih vrpce što upućuje na odsustvo kemijskih veza između HAp i TiO_2 .

Mikrostruktura uzorka sipine kosti, HAp-a i TiO_2/HAp nosača, analiziran je SEM mikroskopom (slika 4.36.a). Slika (4.36.b) prikazuje mikrostrukturu aragonita sipine kosti nakon obrade s otopinom NaClO tijekom 24 h čime je uklonjena organska faza (usporedba sa slikom 4.36.a). Uklanjanje organske faze je nužno kako bi se osigurala konverzija aragonita u hidroksiapatit i očuvala originalna mikrostruktura.

Slika (4.36.c) prikazuje mikrostrukturu hidroksiapatita nakon hidrotermalne obrade sipine kosti tijekom 72 h. Pri većem uvećanju, prema slikama (4.37.a) i (4.37.b), na površini su vidljivi kristali hidroksiapatita koji tvore sferične forme nalik cvjetači ili maslačku.

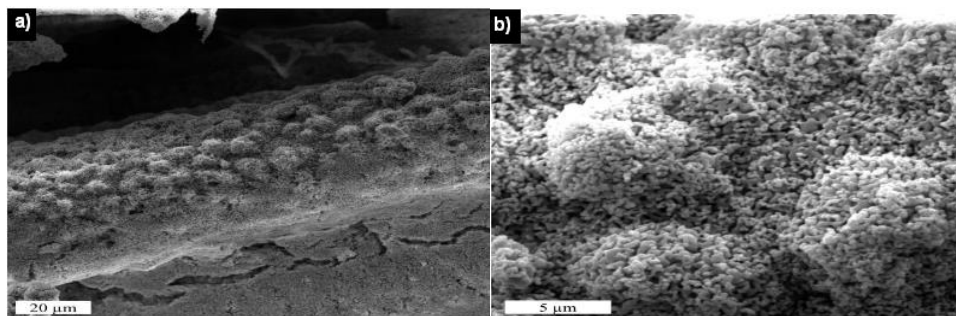


Slika 4.36. SEM mikrograf sirove sipine kosti s vidljivom organskom tvari između lamela i stupova kosti (a), pripremljene sipine kosti (tretirane natrijevim hipokloritom s 13 % aktivnog klora tijekom 24 h) (b) te hidroksiapatita (sinteza pripremljene sipine kosti provedena s otopinom $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molarne koncentracije 0.6 M pri 200 C°, 18 bar, 72 h) (c)



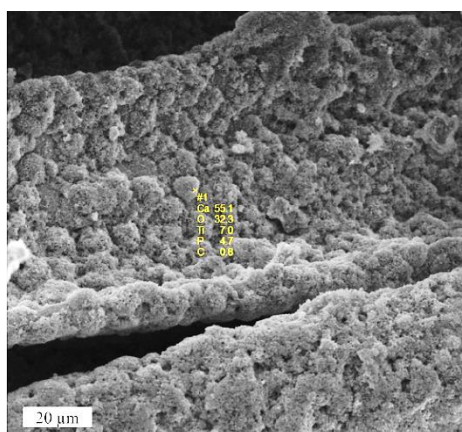
Slika 4.37. SEM mikrografi kristala hidroksiapatita formiranih na površini lamela (a) koji formiraju strukturu nalik na cvijeće (b). Sinteza pripremljene sipine kosti provedena s otopinom $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molarne koncentracije 0.6 M pri 200 C°, 18 bar, 72 h

Na slikama (4.38.a) i (4.38.b) prikazana je površina hidroksiapatitnog nosača u koji je impregnirana 5 % suspenzija TiO_2 u izopropanolu. U usporedbi sa slikom (4.37.) jasno su vidljive promjene u mikrostrukтури površine. Kristali hidroksiapatita koji tvore sferične nakupine više nisu tako jasno izražene, što ukazuje da je na površini došlo do taloženja čestica TiO_2 .



Slika 4.38. SEM mikrografi uzoraka TiO_2/HAp pri različitim uvećanjima. Sintaza pripremljene sipine kosti provedena s otopinom $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molarne koncentracije 0.6 M pri 200 °C, 18 bar i 72 h. Nanošenje fotokatalizatora provedeno je impregnacijom s 5 % otopinom $\text{TiO}_2\text{-P25}$ u izopropanolu pod vakuumom.

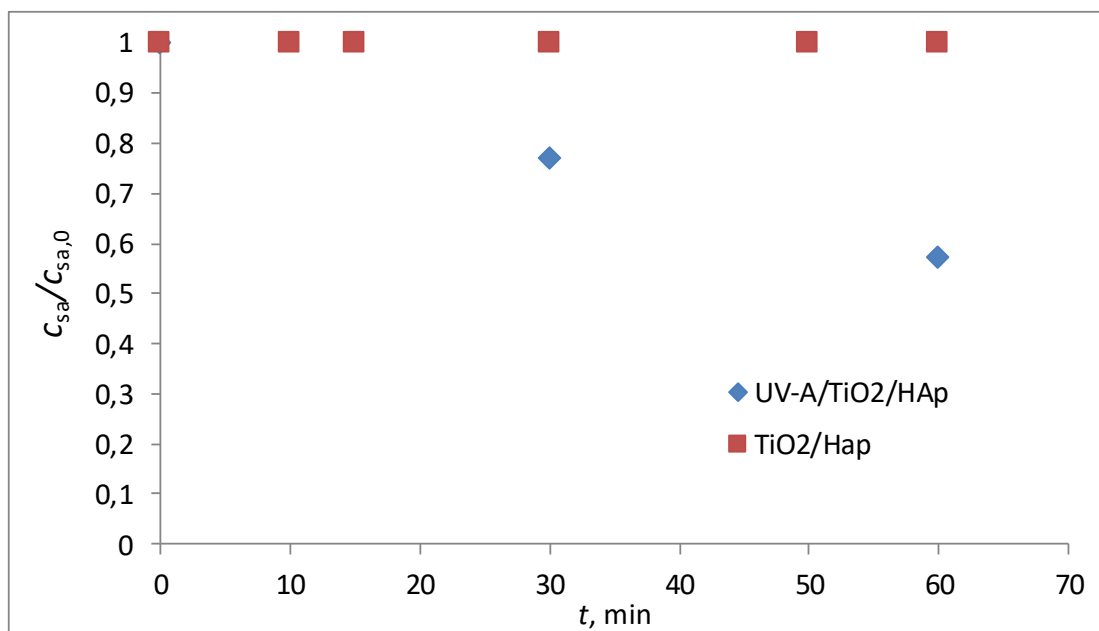
S ciljem određivanja elementarnog sastava, površina hidroksiapatita analizirana je SEM mikroskopijom sa spektrometrijom energijsko disperznim rendgenskim zračenjem (SEM-EDS) (slika 4.39.). Analiza je pokazala prisutnost elemenata s molarnim udjelima za Ca (55,1 %), O (32,3 %), P (4,7 %), C (0,8 %) te Ti (7,0 %), čime je potvrđena prisutnost TiO_2 sloja na površini hidroksiapatitnog nosača.



Slika 4.39. SEM mikrograf EDS analizom dobivenom s površine TiO_2/HAp nosača. Udio kalcija 55,1 %, kisika 32,3 %, titana 7,0 %, fosfora 4,7 % i ugljika 0,8 %. Sintaza pripremljene sipine kosti provedena s otopinom $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ molarne koncentracije 0.6 M pri 200 °C, 18 bar i 72 h. Nanošenje fotokatalizatora provedeno je impregnacijom s 5 % otopinom $\text{TiO}_2\text{-P25}$ u izopropanolu pod vakuumom.

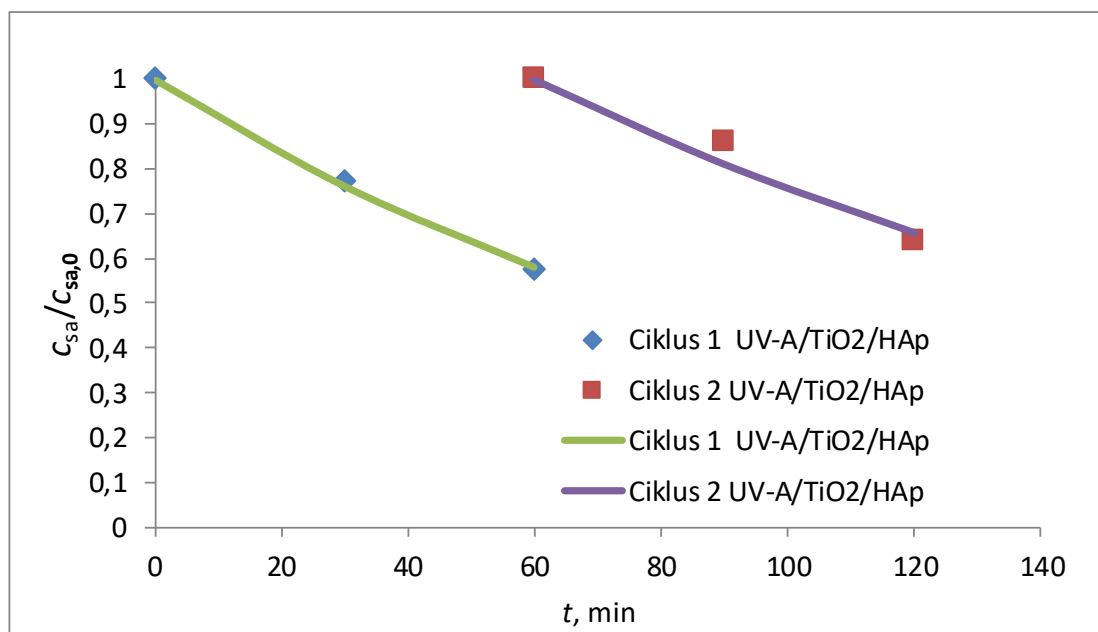
Ponovna upotreba imobiliziranog fotokatalizatora na nosaču hidroksiapatita u svrhu razgradnje SA

Kvalitativnom analizom rendgenske difrakcije određena je masa imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora na nosaču HAp. Masa fotokatalizatora koja se nalazi u fotoreaktoru R1 iznosi $1,95 \text{ g dm}^{-3}$. Tijekom provedbe procesa u mraku, zbog male mase fotokatalizatora nije došlo do zapažene promjene početne koncentracije SA u otopini (slika 4.40.). Iz navedenog razloga, za vrijeme procesa u mraku neće se prikazivati promjena koncentracije SA.



Slika 4.40. Prikaz promjene koncentracije SA u vremenu (60 min) za proces u mraku TiO_2/HAp i fotokatalitički proces $\text{UV-A}/\text{TiO}_2/\text{HAp}$. Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7,5$. $\gamma_{\text{HAp}} = 10 \text{ g dm}^{-3}$. Procesu su provedeni u fotoreaktoru R1.

Rezultati provedbe ciklusa ponovne upotrebe imobiliziranog sloja TiO_2 fotokatalizatora na HAp u fotoreaktoru R1 pri UV-A zračenju prikazani su na slici (4.41.).

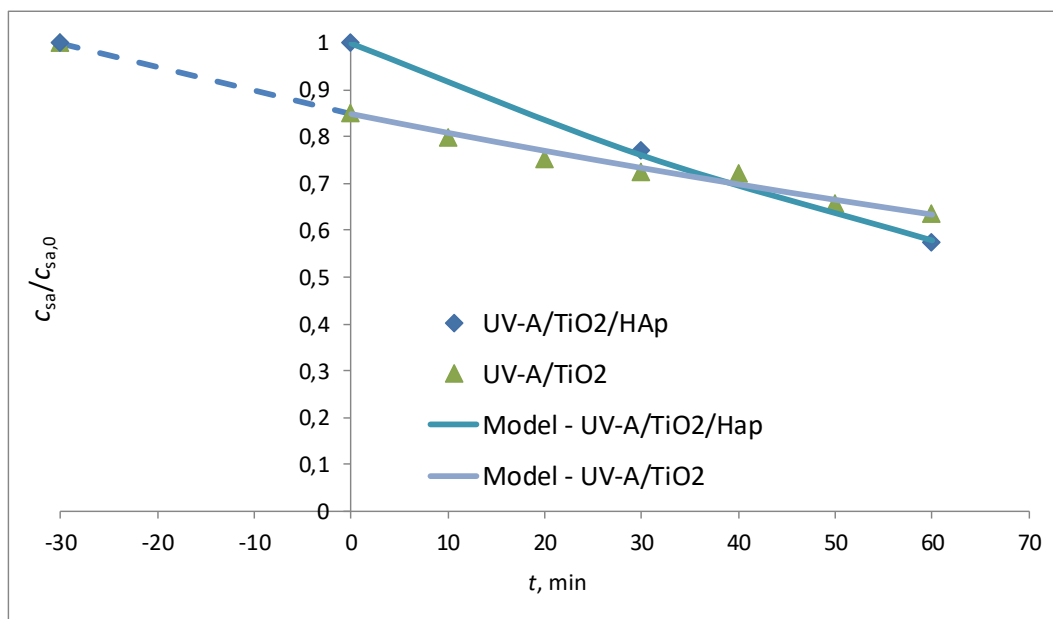


Slika 4.41. Prikaz promjene koncentracije SA tijekom vremena od 60 min u procesu UV-A/TiO₂/HAp. Fotokataliza je provedena pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pH 7,5, UV-A zračenju i $\gamma_{HAp} 10 \text{ g dm}^{-3}$. Nakon provedenog prvog ciklusa (0 do 60 min) isti fotokatalizator nakon ispiranja primijenjen je u drugom ciklusu (60 do 120 min). Procesi su provedeni u fotoreaktoru R1.

Prema slici (4.41.) tijekom provedbe oba ciklusa fotokatalize nije došlo do značajne promjene u brzini fotokatalitičke razgradnje SA, što se može primijetiti i iz tablice (4.10.). Mala promjena konstante za prvi i drugi ciklus ukazuje da TiO₂ fotokatalizator, koji je imobiliziran na površinu HAp, ne gubi svoju aktivnost.

Prema tablici (4.11.) proces koji primjenjuje imobilizirani fotokatalizator na staklu (UV-A/TiO₂/St) ($0,0312 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) posjeduje oko 7 puta veću konstantu brzine reakcije razgradnje SA od procesa s imobiliziranim TiO₂ na HAp (UV-A/TiO₂/HAp) ($0,0046 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Manja konstanta kemijske reakcije posljedica je neozračenog dijela TiO₂ fotokatalizatora koji se nalazi unutar pora nosača HAp, za razliku od imobiliziranog TiO₂ na staklu, gdje je sva površina fotokatalizatora ozračena, a time i primjenjiva za razgradnju SA. Može se vidjeti (tablica 4.10.) da konstanta brzine kemijske reakcije za suspendirani TiO₂ fotokatalizator (za proces UV-A/TiO₂) posjeduje jednaku konstantu brzine kemijske reakcije kao i proces UV-A/TiO₂/HAp.

Konverzija SA za proces UV-A/TiO₂/HAp u usporedbi s procesom UV-A/TiO₂ veća je zbog primjene veće masene koncentracije TiO₂ u fotoreaktoru R1 (slika 4.42.).



Slika 4.42. Prikaz promjene koncentracije SA u vremenu za proces UV-A/TiO₂/HAp i UV-A/TiO₂. Početni uvjeti $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, kiselost medija pH 3, osim za UV-A/TiO₂/HAp gdje pH iznosi 7,5. Za procese UV-A/TiO₂, $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, za proces u imobilizaciji $\gamma_{\text{HAp}} = 10 \text{ g dm}^{-3}$ (UV-A/TiO₂/HAp). Isprekidana linija (od -30 do 0 min) prikazuje adsorpciju SA u mraku, dok vrijeme od 0 do 60 min prikazuje proces fotokatalize u fotoreaktoru R1.

Tablica 4.10. Prikaz konstante brzine razgradnje prvog reda za proces UV-A/TiO₂/HAp. Ciklusi ponovne upotrebe imobiliziranog fotokatalizatora $\gamma_{\text{HAp}} = 10 \text{ g dm}^{-3}$ provedeni su uz UV-A zračenje i početnu koncentraciju $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri pH 7,5 HAp:

| Ciklusi UV-A/TiO ₂ /HAp | k' , $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | R^2 |
|------------------------------------|--|--------|
| Ciklus 1 | 0,0046 | 0,9985 |
| Ciklus 2 | 0,0036 | 0,9594 |

Tablica 4.11. Usporedba procijenjene konstante brzine razgradnje prvog reda za procese UV-A/TiO₂/HAp, UV-A/TiO₂/St, UV-A/TiO₂ i UV-C/TiO₂. Početna koncentracija $c_{sa} = 0,2$ pH 3 (za UV-A/TiO₂/HAp pH 7,5):

| Proces | $k'_{\gamma,RI}$, $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | γ , g dm^{-3} | R^2 |
|---------------------------------|--|-------------------------------|--------|
| UV-A/TiO₂/HAp | 0,0046 | 1,95 | 0,9985 |
| UV-A/TiO₂/St | 0,0312 | 0,045 | 0,9492 |
| UV-A/TiO₂ | 0,0049 | 1 | 0,9676 |

Također je potrebno napomenuti da je za vrijeme provedbe procesa UV-A/TiO₂/HAp došlo do raspadanja nosača, a kao posljedica toga reakcijska se otopina zamutila. Do raspada nosača došlo je zbog međusobnog sudaranja komadića nosača na kojima je imobiliziran TiO₂ fotokatalizator.

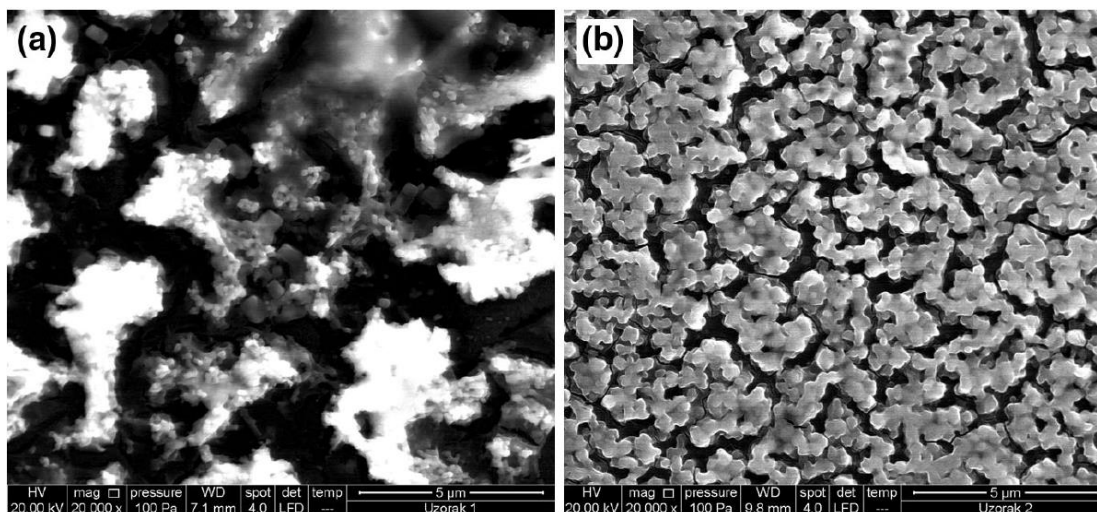
Imobilizacija fotokatalizatora na staklenom nosaču i provedba razgradnje salicilne kiseline u više ciklusa

Karakterizacija fotokatalizatora na staklenom nosaču

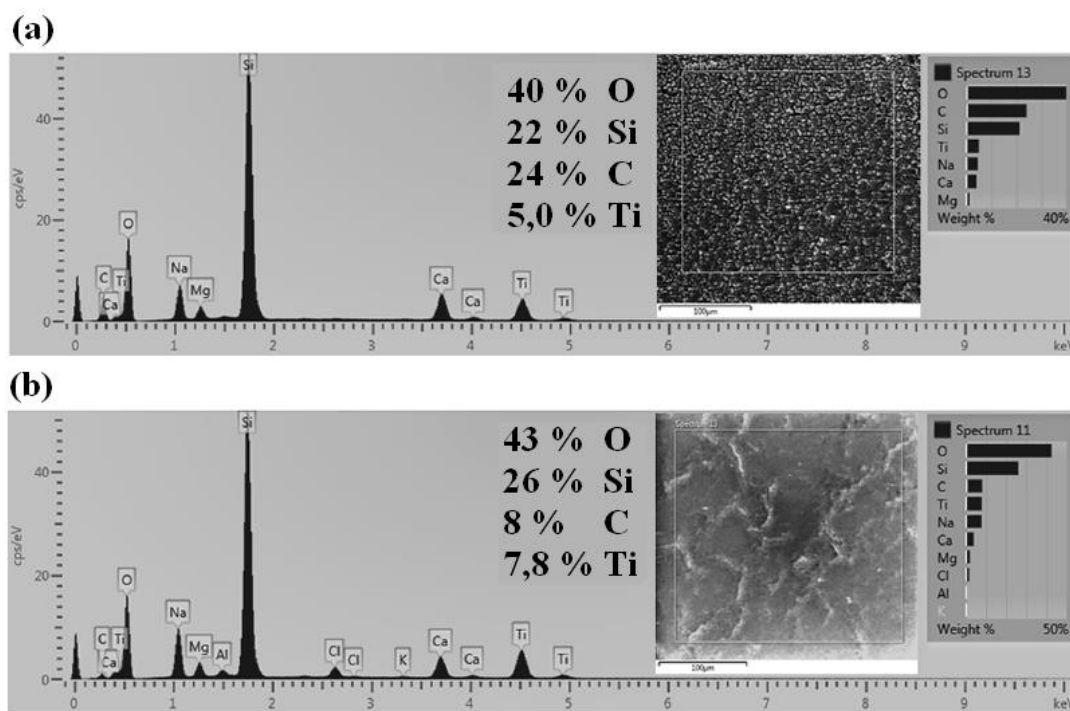
Površinska morfologija imobiliziranog sloja fotokatalizatora, pripremljenog iz otopine titanijeva (IV) izopropoksida, prikazana je na slici (4.43.). Na slici (4.43.) prikazana je razlika između imobiliziranog sloja sušenog na sobnoj temperaturi (lijeva slika) i sloja koji je nakon nanošenja podvrgnut kalcinaciji pri temperaturi od 550 °C. Na mikrografu, koji prikazuje film fotokatalizatora dobivenog sušenjem na sobnoj temperaturi, vidljiva je amorfna struktura i agregati mikroskopskih veličina nalik flokulama. Kasnije će biti prikazan utjecaj polimera (PEG 6000), kao aditiva koji ima funkciju strukturnog promotora. Nakon procesa kalcinacije, prema SEM analizi, vidljiva je formacija kristalne strukture. Mikrograf koji prikazuje tanki film anatasa kalciniran je na 550 °C te pokazuje čvoriće kružnih oblika veličine do 300 nm. Provedena SEM analiza potvrdila je jednolikost imobiliziranog TiO₂ sloja.

Provedena SEM-EDS analiza mapiranja C, O, Ti i Si preko odabrane površine, prikazane na slici (4.44.), primijenjena je za analizu imobiliziranog sloja fotokatalizatora na staklu. Prema SEM-EDS analizi, analizirani su slojevi koji su pripremljeni postupkom nanošenja otopine titanijeva (IV) izopropoksida, sušeni pri sobnoj temperaturi te kalcinirani na 550 °C. Analiza je pokazala da prije i nakon kalcinacije sastav kisika i titanija nije u skladu sa stehiometrijskim omjerom: O/Ti = 5,5 i 8,0. Rezultati analize mapiranja prikazani su na slici (4.44.). Takva razlika u omjeru O/Ti može se objasniti ako se u obzir uzme sadržaj ugljika i silicija. Nakon sušenja, na površini staklene pločice nalazi se sloj gela koji sadrži određenu količinu PEG i amorfnu strukturu titanija. Takav sloj prekriva veliku površinu staklene pločice te je, iz tog razloga, prema EDS analizi, silicij manje vidljiv. Nakon kalcinacije, PEG se uklanja (zaostali sadržaj ugljika opada s 24 na 8 %) te se zapaža veća količina silicija i kisika (kisik dolazi od SiO₂ (stakla) i tankog filma TiO₂) što potvrđuje objašnjenje nestehiometrijskog omjera O/Ti. Analiza mapiranja također je prikazala jednoliku distribuciju titanija, što dokazuje uspješnost procesa imobilizacije.

Porijeklo ostalih elementa detektiranih od strane EDS-a pripisuje se staklenoj pločici te se iz tog razloga ne uzima u razmatranje.

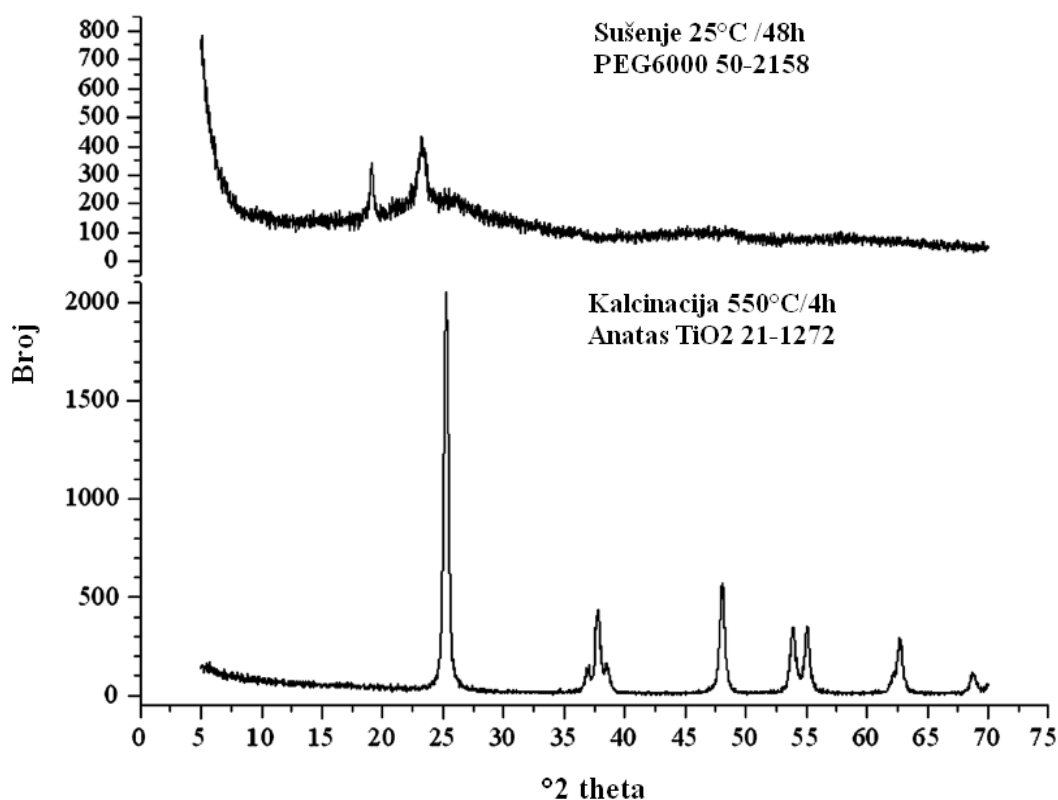


Slika 4.43. SEM mikrograf imobiliziranog sloja TiO_2 na staklu: a) nakon sušenja na sobnoj temperaturi 48 h i b) nakon kalcinacije na $550\text{ }^\circ\text{C}$ 4 h



Slika 4.44. SEM-EDS analiza i rezultati za imobilizirani sloj TiO_2 fotokatalizatora: a) nakon sušenja na sobnoj temperaturi 48 h i b) nakon kalcinacije na $550\text{ }^\circ\text{C}$ 4 h. Mikrografi odabranih površina prikazani su unutar spektra.

Analiza SEM-EDS pokazala je razliku između uzoraka koji su sušeni na sobnoj temperaturi i onih podvrgnutih kalcinaciji na 550 °C. Takve razlike ogledaju se u promjeni morfologije nanesenog sloja. Nakon kalcinacije, titanij prelazi iz amorfne faze u fazu anatasa, što je također potvrđeno XRD analizom (slika 4.45.).

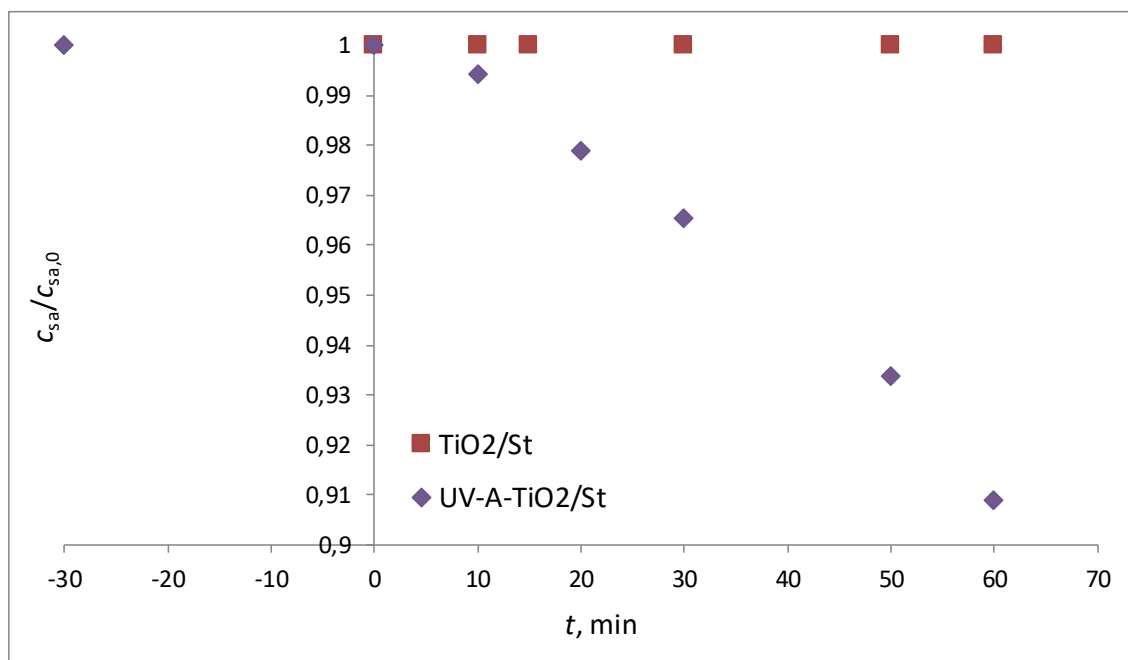


Slika 4.45. XRD spektar nanesenog sloja TiO₂ nakon sušenja na sobnoj temperaturi 48 h i nakon kalcinacije na 550 °C 4 h

XRD analiza potvrđuje da je PEG uklonjen u procesu kalcinacije. Postupak nanošenja TiO₂ tankog filma putem titanijeva (IV) izopropoksida prihvaćen je u radu *Plavac i sur.* [268] iz kojega je jedino vidljiva prisutnost TiO₂ u obliku anatasa [268]. Navedeni je rezultat očekivan jer je PEG s velikom molekulskom masom (PEG 6000) korišten kao strukturalni promotor.

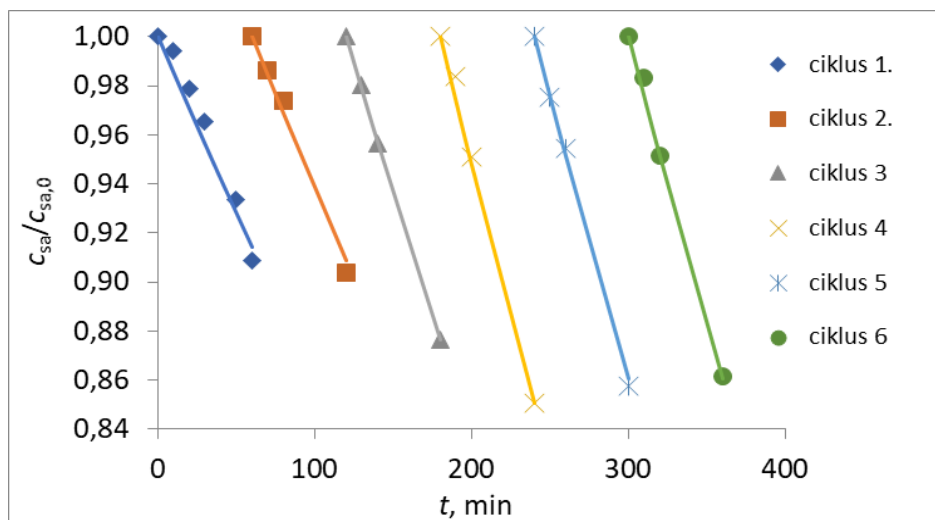
Ponovna upotreba imobiliziranog fotokatalizatora na staklenom nosaču u svrhu razgradnje salicilne kiseline

Masa reaktora, prije i nakon nanošenja imobiliziranog sloja TiO_2 u R1 reaktoru, iznosi 4,8 mg ($0,048 \text{ g dm}^{-3}$). Tijekom provedbe procesa u mraku, zbog male mase fotokatalizatora, nije došlo do zapažene promjene početne koncentracije SA u otopini nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže (slika 4.46.). Iz navedenog razloga, za vrijeme procesa u mraku, neće se prikazivati promjena koncentracije SA.



Slika 4.46. Prikaz promjene koncentracije SA u vremenu (60 min) za dva procesa UV-A/ TiO_2 / St i TiO_2 / St . Usporedba procesa fotokatalize s imobiliziranim fotokatalizatorom i procesa u mraku (bez primjene zračenja) u fotoreaktoru R1 $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$

Rezultati provedbe ciklusa, odnosno ponovne upotrebe fotokatalizatora u fotoreaktoru R1, s imobiliziranim slojem TiO_2 fotokatalizatora na staklu i pri UV-A zračenju u svrhu razgradnje SA, prikazani su na slici (4.47.).



Slika 4.47. Prikaz smanjenja koncentracije SA u vremenu za 6 ciklusa fotokatalitičkog procesa UV-A/TiO₂/St u fotoreaktoru R1. Svi ciklusi provedeni su pri $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ SA, pH 3, pri UV-A zračenju $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$.

Tijekom provedbe 6 ciklusa procesa s imobiliziranim fotokatalizatorom (UV-A/TiO₂/St), izmjerena masa nanesenog fotokatalizatora u fotoreaktoru R1 ostala je konstantna. Prema navedenom, može se zaključiti da je imobilizirani TiO₂ fotokatalizator dobro pričvršćen na površinu stijenske R1 fotoreaktora. Također se može zapaziti da tijekom provedbe 6 ciklusa fotokatalize nije došlo do značajne promjene u brzini fotokatalitičke razgradnje SA (tablica 4.12.). Prosječna konstanta razgradnje SA za sve cikluse iznosi $0,045 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ uz standardnu devijaciju od $0,010 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($0,045 \pm 0,010 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Navedene činjenice potvrđuju da imobilizirani fotokatalizator ne gubi svoju aktivnost tijekom ponovne upotrebe u novim ciklusima razgradnje SA.

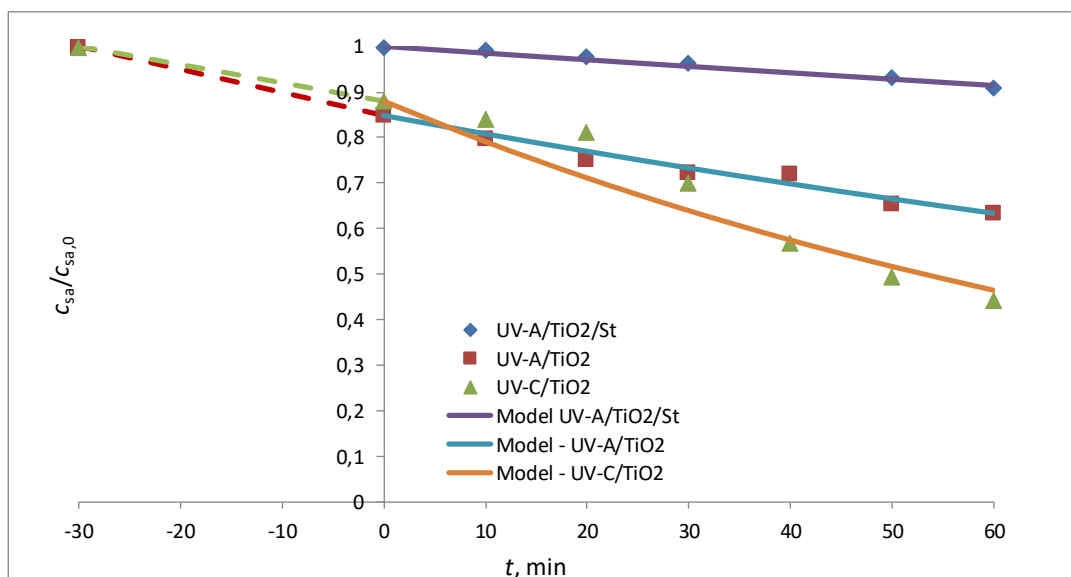
Tablica 4.12. Prikaz konstanti brzine razgradnje prvog reda za SA u fotoreaktoru R1. Fotokatalitički ciklusi provedeni su pri UV-A zračenju uz početnu koncentraciju $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$:

| Broj ciklusa | $k'_{\gamma,RI}, \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | R^2 |
|-----------------|---|--------|
| Ciklus 1 | 0,031 | 0,9492 |
| Ciklus 2 | 0,033 | 0,9911 |
| Ciklus 3 | 0,046 | 0,9995 |
| Ciklus 4 | 0,056 | 0,9927 |
| Ciklus 5 | 0,052 | 0,9995 |
| Ciklus 6 | 0,052 | 0,9954 |

Na slici (4.48.) i u tablici (4.13.) prikazana je usporedba razgradnje SA u procesu s imobiliziranim fotokatalizatorom (UV-A/TiO₂/St) i u procesima sa suspendiranim fotokatalizatorima (UV-A/TiO₂, UV-C/TiO₂).

Prema rezultatima koji su prikazani na slici (4.48.) može se zapaziti da procesi razgradnje SA u suspenziji pokazuju veći stupanj uklanjanja SA u usporedbi s imobiliziranim procesom. Navedena prednost pripisuje se većoj primijenjenoj masenoj koncentraciji fotokatalizatora (1 g dm⁻³). Međutim, ako se konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje SA izrazi po jedinici mase fotokatalizatora koja je prisutna u otopini ili u suspenziji, tada imobilizirani proces posjeduje konstantu brzine veću od konstante brzine za suspendirane procese (UV-A/TiO₂, UV-C/TiO₂) (tablica 4.13.).

Pema navedenom, proces UV-A/TiO₂/St posjeduje najveću konstantu brzine fotokatalitičke reakcije (0,0312 dm³ g⁻¹ min⁻¹) koja je oko 6 puta veća od konstante brzine razgradnje za proces UV-A/TiO₂ (0,0049 dm³ g⁻¹ min⁻¹) i 3 puta veća od konstante brzine razgradnje za proces UV-C/TiO₂ (0,0106 dm³ g⁻¹ min⁻¹). Također se na umu mora imati da UV-A zračenje ne uzrokuje fotolitičku razgradnju SA (0 min⁻¹) koja bi se, jednim dijelom, mogla pripisati većoj konstanti fotokatalitičke razgradnje. Dakle, imobilizirani proces uz primjenu UV-A zračenja razgrađuje SA isključivo utjecajem fotokatalize.



Slika 4.48. Prikaz promjene koncentracije SA u vremenu za procese UV-A/TiO₂, UV-C/TiO₂ i UV-A/TiO₂/St. Početna koncentracija $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ (pH 3). Za procese u suspenziji $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, za imobilizirani proces $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$. Svi procesi provedeni su u fotoreaktoru R1. Od -30 do 0 min prikazana je adsorpcija SA na površinu suspendiranog fotokatalizatora (UV-A/TiO₂ i UV-C/TiO₂), a od 0 min do 60 proveden je fotokatalitički proces.

Tablica 4.13. Usporedba procijenjene konstante brzine razgradnje prvog reda za procese UV-A/TiO₂/St, UV-A/TiO₂ i UV-C/TiO₂. Početna koncentracija $c_{sa} = 0,2 \text{ pH 3}$. Za procese u suspenziji $\gamma_{\text{TiO}_2\text{-P25}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, za imobilizirani proces $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$. Svi procesi provedeni su u fotoreaktoru R1. Za procese u suspenziji provedena je adsorpcija u mraku, nakon čega je pokrenut proces fotokatalize (60 min):

| Procesi | $k'_{\gamma, R1}, \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | $\gamma, \text{ g dm}^{-3}$ | R^2 |
|---------------------------|--|-----------------------------|--------|
| UV-A/TiO ₂ /St | 0,0312 | 0,045 | 0,9492 |
| UV-A/TiO ₂ | 0,0049 | 1 | 0,9676 |
| UV-C/TiO ₂ | 0,0106 | 1 | 0,9252 |

Veća konstanta brzine za imobilizirani proces može se objasniti time što imobilizirani TiO₂ fotokatalizator, na stijenci fotoreaktora R1, puno efikasnije iskorištava apsorbirano zračenje u svrhu razgradnje SA. S druge strane, proces sa suspendiranim fotokatalizatorom u određenoj mjeri, zbog prisutnosti suspendiranog TiO₂-P25 fotokatalizatora, zasjenjuje najudaljeniji prostor fotoreaktora od izvora zračenja. Na taj način dolazi do manje efikasnosti procesa u suspenziji u usporedbi s imobiliziranim procesom, a kao posljedica toga opaža se veća konstanta brzine razgradnje SA za proces s imobiliziranim fotokatalizatorom.

Može se zaključiti da najveću vrijednost konstante brzine fotokatalitičke razgradnje posjeduje proces s imobiliziranim fotokatalizatorom na staklu, odnosno proces UV-A/TiO₂/St (0,0312 dm³ g⁻¹ min⁻¹), dok proces s imobiliziranim fotokatalizatorom na HAp nosaču, odnosno proces UV-A/TiO₂/HAp, posjeduje manju konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje (0,0046 dm³ g⁻¹ min⁻¹).

4.4. Matematičko modeliranje fotoreaktora s imobiliziranim slojem

4.4.1. Model emisije zračenja

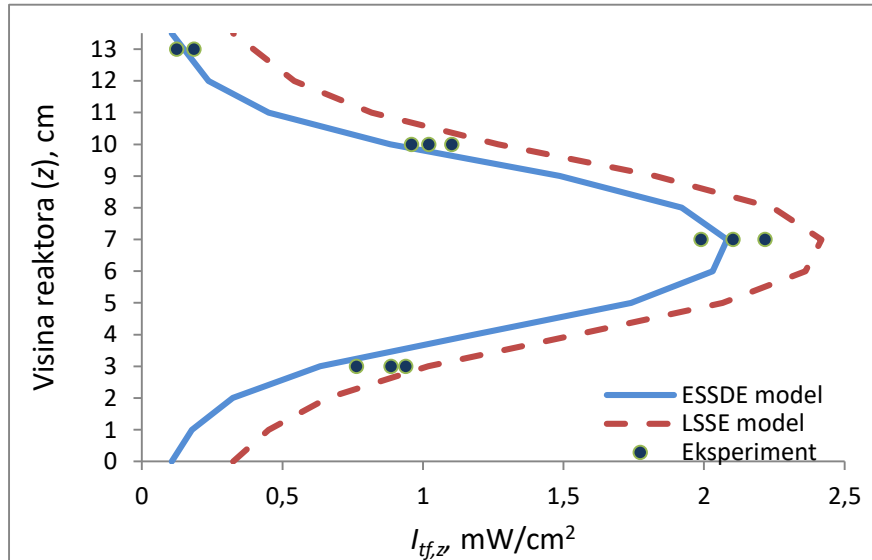
Prema radiometrijskim mjerenjima, izračunata transmisija UV-A zračenja kroz imobilizirani sloj TiO₂ iznosi 32 %. Prema vrijednosti debljine imobiliziranog sloja TiO₂, koja iznosi 230 ± 10 nm, izračunat je apsorpcijski koeficijent (μ) čija vrijednost iznosi 0,00495 ± 0,0002 nm⁻¹ (4,95 10⁶ m⁻¹). Izračunata vrijednost apsorpcijskog koeficijenta uzima se u izračun prilikom procjenjivanja parametara konstante brzine razgradnje.

U tablici (4.14.) prikazana je geometrija fotoreaktora R1 s imobiliziranim slojem TiO₂, kao i parametri povezani sa zračenjem te imobiliziranim slojem TiO₂ fotokatalizatora.

Tablica 4.14. Značajke reaktora R1, zračenja i parametara koji se odnose na imobilizirani sloj TiO₂:

| Veličina | Veličina | Vrijednosti |
|--|----------------------------|----------------------|
| Radius lampe | R_L , cm | 0,53 |
| Radius reaktora | R , cm | 2 |
| Duljina lampe | L , cm | 5,38 |
| Visina reakcijske otopine u reaktoru | H , cm | 13,5 |
| Parametar geometrije reaktora | a , cm | 4,06 |
| Intenzitet zračenja | I_0 , W m ⁻² | 91,8 ± 5 |
| Red reakcije | m | 0,5 |
| Propusnost zračenja kroz sloj nanosenog fotokatalizatora | T , % | 32 |
| Debljina sloja nanosenog fotokatalizatora | δ , m ⁻¹ | 4,95 10 ⁶ |

Na slici (4.49.) prikazan je rezultat modela apsorpcije fotona na tanki film nanosenog sloja TiO₂ fotokatalizatora.

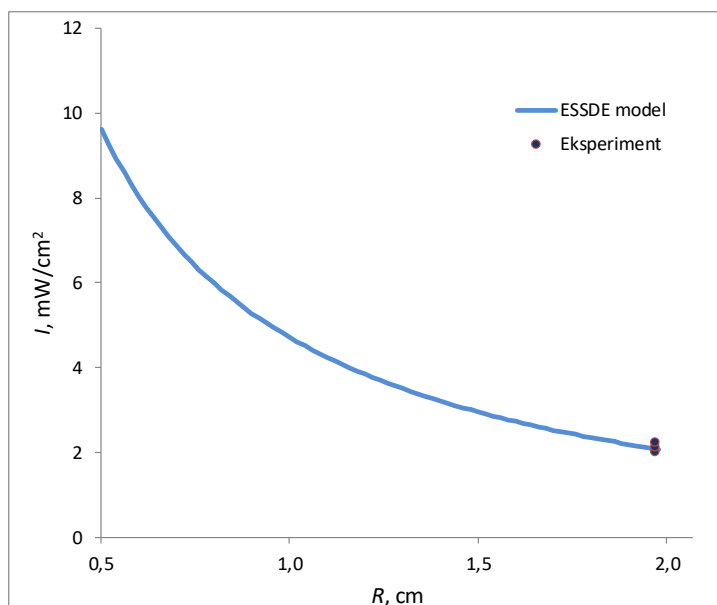


Slika 4.49. Prikaz apsorpcije fotona na imobiliziranom sloju TiO_2 u ovisnosti o visini R1 fotoreaktora. Puna linija predstavlja ESSDE model, isprekidana linija predstavlja LSSE model, dok točke predstavljaju izmjerene vrijednosti fluksa zračenja na vanjskoj stijenci reaktora.

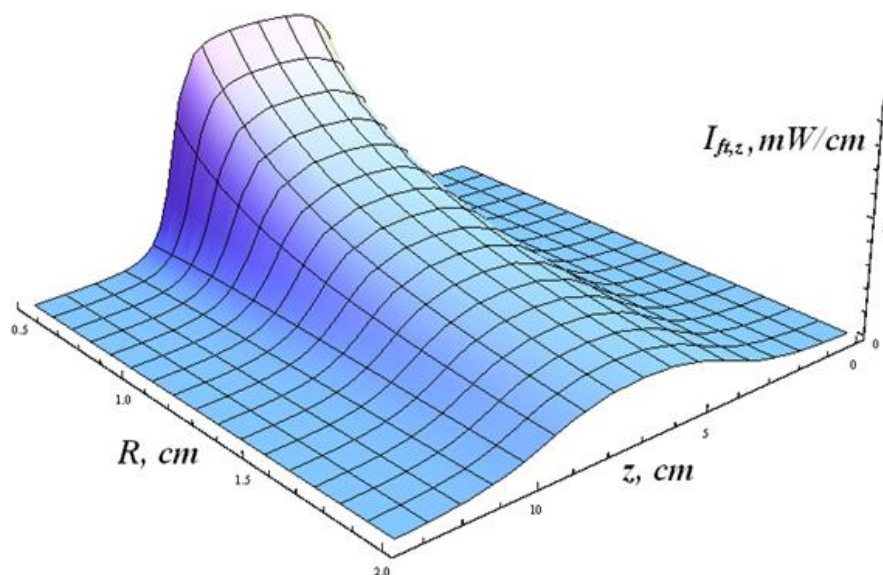
Prema slici (4.49.) može se zaključiti da ESSDE model zračenja, za razliku od LSSE modela, bolje opisuje eksperimentalne točke koje su dobivene radiometrijskim mjerenjem intenziteta zračenja na određenim visinama fotoreaktora R1. Prema ESSDE modelu prikazan je intenzitet zračenja (slika 4.50.) u ovisnosti o putu zračenja od stijenke lampe (R_L) prema imobiliziranom sloju TiO_2 , koji se nalazi na udaljenosti (R) i na visini fotoreaktora od 7 cm.

Prema navedenoj slici (4.50.) vidljivo je da ESSDE model dobro opisuje eksperimentalne podatke koji su dobiveni radiometrijskim mjerenjem. Na slici (4.51.) prikazan je ESSDE model u tri dimenzije (Intenzitet $I_{tf,z}$, udaljenost od R_L do R i visina reaktora z).

Promatranjem slike (4.51.) vidljivo je da je intenzitet zračenja najveći na pola visine reaktora. Intenzitet zračenja opada u smjeru gornjeg ili donjeg dijela reaktora. Iako je intenzitet zračenja najveći uz samu stijenkku lampe, zbog odsutnosti katalizatora na tom dijelu i prisutnog UV-A zračenja ne odvija se fotokatalitička reakcija razgradnje SA, kao i njezinih nusprodukata.



Slika 4.50. Prikaz intenziteta zračenja ($I_{f,z}$) prema modelu ESSDE u ovisnosti o radijusu (R), odnosno o udaljenosti između stijenke lampe i stijenke imobiliziranog sloja na visini 7 cm.



Slika 4.51. Prikaz intenziteta zračenja ($I_{f,z}$) u ovisnosti o visini fotoreaktora R1 (z) te o radijusu, odnosno putu zračenja (R) za ESSDE model.

Krećući se od stijenke lampe prema imobiliziranom sloju fotokatalizatora, intenzitet UV-A zračenja opada, što je vidljivo i na slikama (4.50.) i (4.51.). Dakle, jedino mjesto na kojem se

odvija fotokatalitička razgradnja SA, kao i njezinih nusprodukata, unutar fotoreaktora R1 jest na mjestu gdje se nalazi nanoseni sloj TiO_2 . Iako na tom mjestu intenzitet zračenja nije najveći, kao što je intenzitet uz samu stijenku lampe, on je ipak dovoljan da se odvije fotokatalitička razgradnja SA, kao i njezinih nusprodukata. Najveći intenzitet na nanesenom TiO_2 sloju nalazi se na pola visine reaktora te opada u smjeru gornjeg ili donjeg dijela reaktora. Međutim, ukupna razgradnja SA, kao i njezinih nusprodukata, u obzir uzima ukupni intenzitet zračenja koji pada na nanoseni sloj TiO_2 fotokatalizatora.

4.4.2. Kinetika i mehanizam razgradnje salicilne kiseline i njezinih sporednih produkata

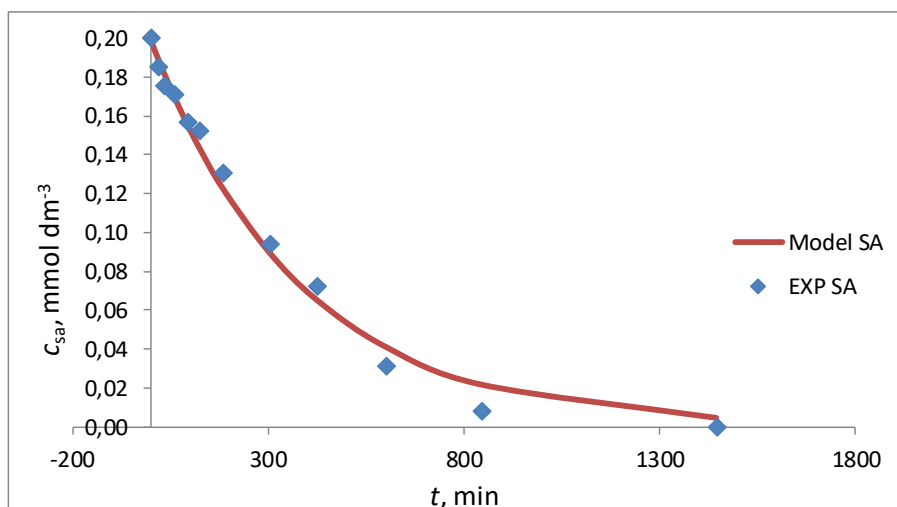
Kemijska razgradnje SA na nusprodukte prikazana je na slici (3.9.). Kako je rečeno, nusprodukti razgradnje SA su 2,5-DHBA i 2,3-DHBA, kao i organski nusprodukti koji su praćeni tijekom vremena u fotoreaktoru R1.

Dobivene vrijednosti, kao što su konstante brzina kemijskih reakcija, vrijednosti suma kvadrata razlika, kao i koeficijent korelacije (R^2) (koji pokazuje povezanost između eksperimenta i modela), prikazani su u sljedećoj tablici (4.15.).

Tablica 4.15. Prikaz procijenjenih vrijednosti konstanti brzina kemijskih reakcija za SA, 2,5-DHBA, 2,3-DHBA, kao i organskih nusprodukata. Također su prikazane izračunate minimalne vrijednosti suma kvadratnih razlika, kao i koeficijent korelacije R^2 (povezanost eksperimenta i modela):

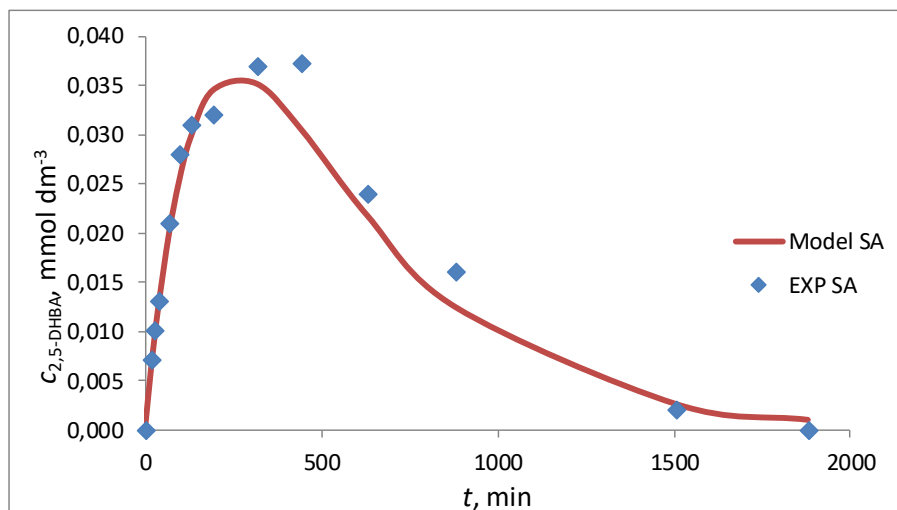
| Tvar | Konstanta brzine fotolitičke reakcije, $\text{m}^{1,5} \text{min}^{-1} \text{W}^{-0,5}$ | Suma kvadratnih razlika, mmol dm^{-3} | Koeficijent korelacije, R^2 , (eksperiment-model) |
|----------------------|---|--|---|
| SA | k_{sa1} 2,7049 10^{-7} | 0,00058 | 0,989 |
| | k_{sa2} 1,1891 10^{-7} | | |
| | k_{sa3} 1,8067 10^{-8} | | |
| 2,5-DHBA | 3,9113 10^{-7} | 0,00009 | 0,975 |
| 2,3-DHBA | 3,9241 10^{-7} | 0,00003 | 0,964 |
| Organski nusprodukti | 2,5111 10^{-7} | 0,00010 | 0,970 |

Rezultati razgradnje SA, kao i procijenjeni model koji opisuje eksperimentalne podatke, prikazani su na slici (4.52.).



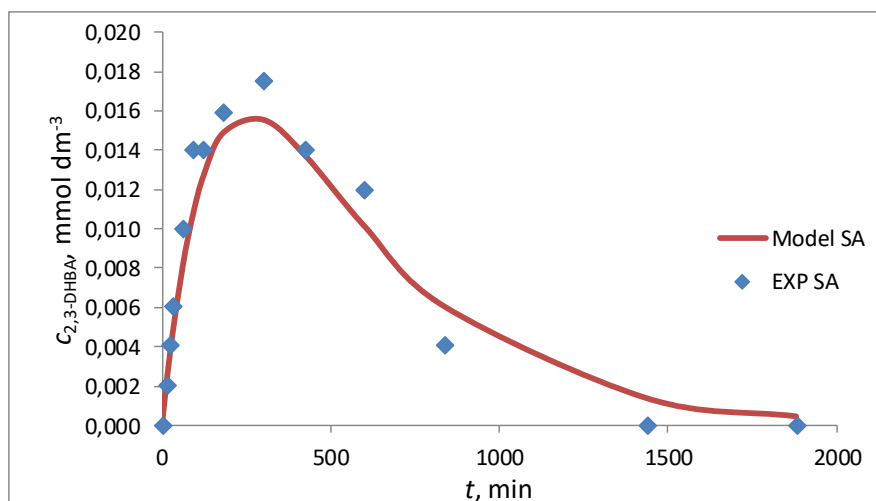
Slika 4.52. Prikaz razgradnje SA tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim slojem TiO₂ uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$.

Rezultati koji prikazuju razgradnju nastalog nusprodukta 2,5-DHBA, kao i model koji opisuje eksperimentalne podatke, prikazani su na slici (4.53.).



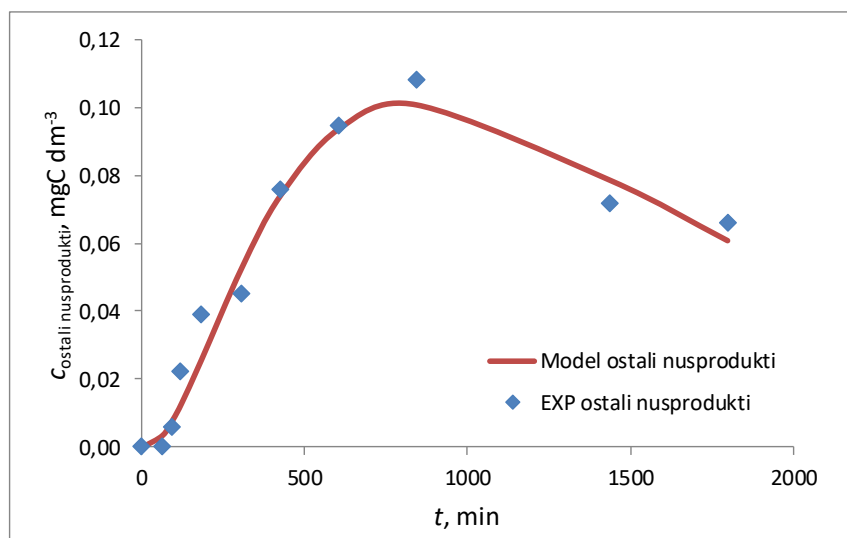
Slika 4.53. Prikaz razgradnje 2,5-DHBA tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim slojem TiO₂ uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$.

Rezultati koji prikazuju razgradnju nastalog nusprodukta 2,3-DHBA, kao i model koji opisuje eksperimentalne podatke, prikazani su na slici (4.54.).



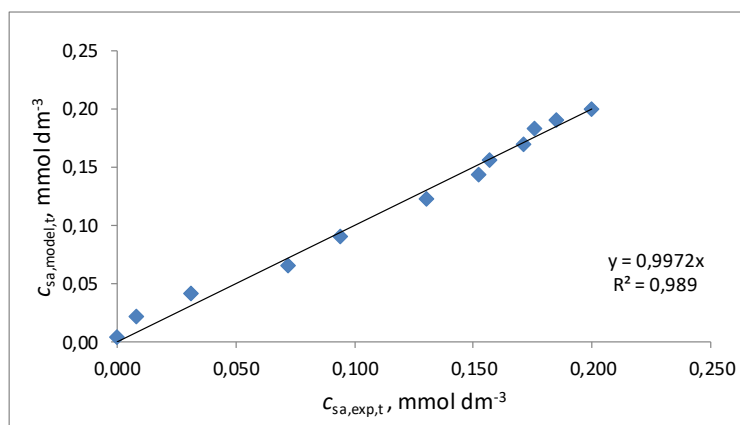
Slika 4.54. Prikaz razgradnje 2,3-DHBA tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO₂ uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri pH 3 i $\gamma_{TiO_2/St} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$.

Rezultati koji prikazuju razgradnju nastalih organskih nusprodukata, kao i model koji opisuje eksperimentalne podatke, prikazani su na slici (4.55.).

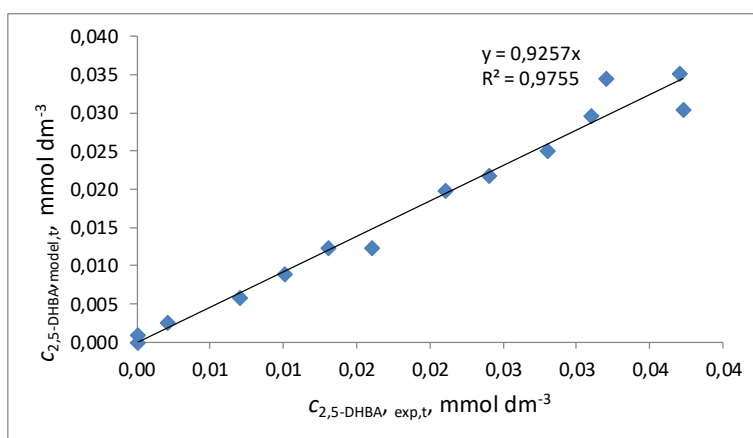


Slika 4.55. Prikaz razgradnje organskih nusprodukata tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s nanesenim slojem TiO₂ uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{sa} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri pH 3 i $\gamma_{TiO_2/St} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$.

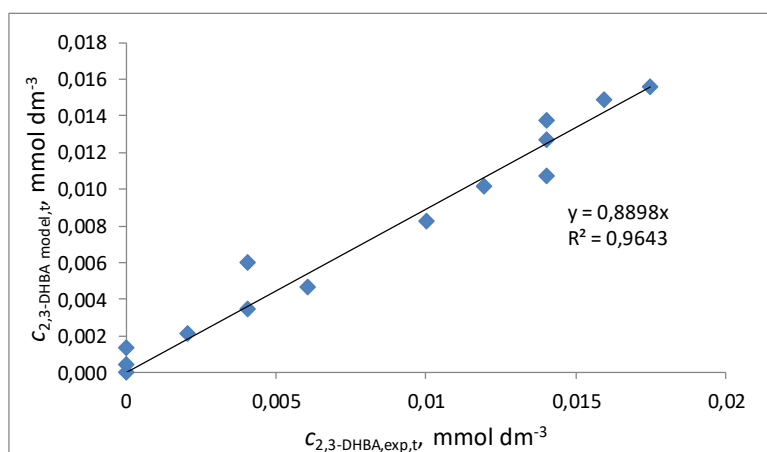
Prema navedenim podacima, vidljivo je da model uz procijenjene konstante fotokatalitičke razgradnje dobro opisuje eksperimentalne podatke. Slaganje modela s eksperimentalnim podacima može se prikazati na sljedećim slikama (od 4.56. do 4.59.).



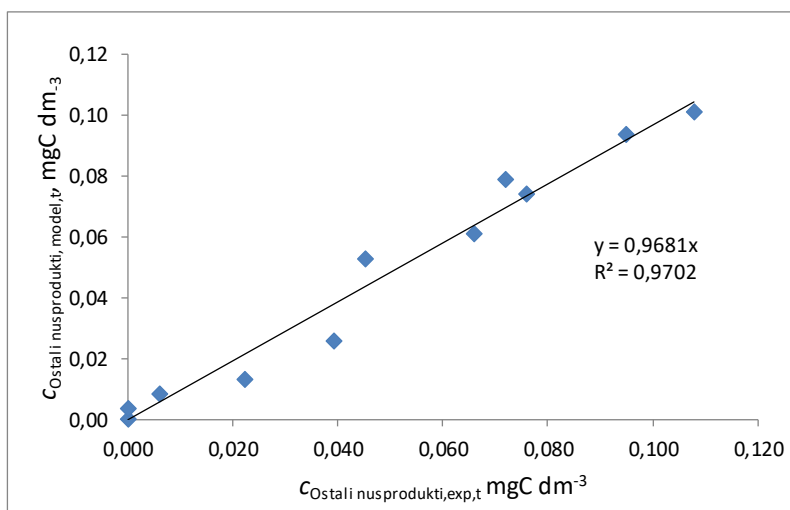
Slika 4.56. Prikaz slaganja eksperimenta s procijenjenim vrijednostima modelom za SA



Slika 4.57. Prikaz slaganja eksperimenta s procijenjenim vrijednostima modelom za 2,5-DHBA



Slika 4.58. Prikaz slaganja eksperimenta s procijenjenim vrijednostima modelom za 2,3-DHBA



Slika 4.59. Prikaz slaganja eksperimenta s procijenjenim vrijednostima modelom za organske nusprodukte

Prema navedenim slikama (od 4.56. do 4.59.) vidljivo je da su sve vrijednosti koeficijenta korelacije R^2 veće od 0,95 te se iz tog razloga može zaključiti da podatci nisu značajno raspršeni oko procijenjene vrijednosti.

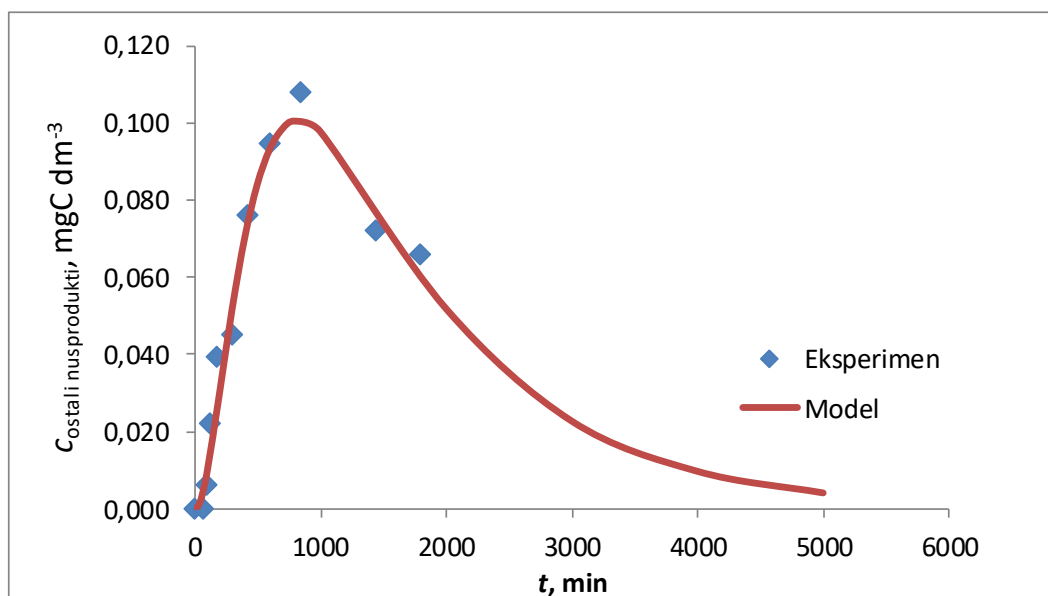
Dobivene konstante nisu ovisne o intenzitetu zračenja, debljini sloja i vrsti fotokatalizatora koji je nanesen na staklenu stijenku reaktora, odnosno može se reći da su konstante brzine fotokatalitičke razgradnje neovisne o geometriji fotoreaktora R1 s imobiliziranim TiO_2 fotokatalizatorom te o prirodi fotokatalizatora. Sama procijenjena veličina konstante govori o brzini reakcije fotokatalitičke razgradnje. Prema navedenom, vidljivo je da konstanta k_{sa1} ima najveću vrijednost u usporedbi s konstantama k_{sa2} i k_{sa3} , a to govori da je SA tijekom fotokatalitičkog procesa nešto više sklonija konverziji u 2,5-DHBA nego u 2,3-DHBA.

Direktna oksidacija SA u organske nusprodukte predstavlja relativno spor proces, za razliku od procesa oksidacije SA u 2,5-DHBA koji je oko 10 puta brži od procesa direktne oksidacije SA u organske nusprodukte. Organski nusprodukti grupa su spojeva koju čine katehol, resorcinol, hidrokinon te alifatske kiseline, kao i ostali organski spojevi koji nastaju za vrijeme procesa heterogene fotokatalize.

Prema slici (4.52.) vidljivo je potpuno uklanjanje SA za vrijeme procesa fotokatalize od 24 h. Međutim, iako koncentracija SA s vremenom opada, zbog prisutnog fotokatalitičkog procesa

dolazi do stvaranja glavnih nusprodukata razgradnje (2,5-DHBA i 2,3-DHBA). Glavni nusprodukti razgradnje dosežu maksimalnu koncentraciju nakon 5 h procesa fotokatalize. Osim glavnih nusprodukata, dolazi do stvaranja organskih nusprodukata za čije su stvaranje većinom odgovorni glavni nusprodukti, a manjim dijelom SA (zbog relativno niže vrijednosti konstante oksidacije SA u organske nusprodukte). Prema navedenim uvjetima koji prevladavaju u fotoreaktoru R1, maksimalna koncentracija organskih nusprodukata postiže se nakon 14 h provedbe fotokatalitičkog procesa. Nakon provedbe 30 h ukupnog fotokatalitičkog procesa u fotoreaktoru R1, koncentracija SA, kao i glavnih nusprodukata, doseže vrijednosti manje od limita kvantifikacije analitičke metode, dok koncentracija organskih nusprodukata ima vrijednost oko $0,065 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Ako se provede ekstrapolacija matematičkog modela uz procijenjene parametre konstante brzine kemijske reakcije, vidljivo je da nakon 80 h zračenja dolazi do gotovo potpune oksidacije organskih nusprodukata. Nakon vremena od 80 h, koncentracija organskih nusprodukata pada na vrijednost manju od 5 % (u usporedbi s maksimalnom vrijednosti organskih nusprodukata koja se pojavljuje nakon 14 h zračenja) (slika 4.60.).



Slika 4.60. Prikaz ekstrapolacije modela koji opisuje fotokatalitičku oksidaciju organskih nusprodukata u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim slojem TiO_2

5. Zaključak

U radu je provedeno istraživanje u svrhu poboljšanja heterogenog fotokatalitičkog procesa razgradnje salicilne kiseline u vodenom mediju. Navedeno poboljšanje odnosi se na povećanje učinkovitosti suspendiranog fotokatalizatora u vidljivom području elektromagnetskog zračenja, ponovnu upotrebu fotokatalizatora u više ciklusa fotokatalize (primjena suspendiranog i imobiliziranog fotokatalizatora) te postavljanje matematičkog modela koji je neovisan o geometriji fotoreaktora i svojstvu imobiliziranog fotokatalizatora.

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata i provedene rasprave mogu se izvesti sljedeći zaključci.

Tijekom istraživanja fotokatalitičke razgradnje rezultati su pokazali da UV-A zračenje za razliku od UV-C zračenja ne doprinosi razgradnji salicilne kiseline. Međutim, primjenom suspendiranog fotokatalizatora TiO₂-P25 zapaža se razgradnja SA za proces s UV-A i UV-C zračenjem. Rezultati su također pokazali da se razgradnja SA usporila primjenom navedenog fotokatalizatora uz UV-C zračenje. Pad brzine razgradnje SA pripisuje se raspršenju zračenja od čestice fotokatalizatora. Iako se razgradnja SA primjenom suspendiranog fotokatalizatora usporila, stupanj mineralizacije, s druge strane, pokazao je porast razgradnje organske tvari primjenom navedenog fotokatalizatora.

Rezultati su pokazali da je masena koncentracija fotokatalizatora 1 g dm⁻³ pri pH 3 optimalna za fotokatalitički proces razgradnje SA. Pri navedenim radnim uvjetima zapažena je maksimalna mineralizacija modelne otopine SA.

Kako bi se povećao učinak fotokatalitičke razgradnje SA primjenom simuliranog sunčevog i vidljivog zračenja, sintetizirani su srebrom dopirani fotokatalizatori koji su pokazali veću aktivnost tijekom primjene simuliranog sunčevog i vidljivog zračenja. Tijekom karakterizacije dopiranih fotokatalizatora ustanovljena je prisutnost AgCl na površini fotokatalizatora. Prema EDS, UV/Vis i TEM karakterizaciji može se zaključiti da dopirani fotokatalizatori posjeduju elementarno srebro koje je ugrađeno u kristalnu rešetku fotokatalizatora, a koja je odgovorna za veću fotokatalitičku aktivnost s obzirom na konvencionalni TiO₂-P25 fotokatalizator. Prema Ramanovim spektrima, S3 fotokatalizator nakon fotokatalitičke razgradnje SA uz simulirano sunčevo zračenje nije pokazao prisutnost defekta u kristalnoj rešetki (kao što je to bio slučaj za

S2 fotokatalizator). Navedena činjenica ukazuju da UV zračenje (iz simuliranog sunčevog spektra), pri uvjetima koji su provedeni u eksperimentu, ne utječe na stabilnost S3 fotokatalizatora,.

Problem ponovne upotrebe fotokatalizatora učinkovito je riješen primjenom fotokatalizatora koji je imobiliziran na staklenu stijenu reaktora. Imobilizirani fotokatalizator tijekom ponovne upotrebe u 8 ciklusa pokazao je stabilnost tijekom upotrebe i nije pokazao pad fotokatalitičke aktivnosti, a s obzirom na masu imobiliziranog fotokatalizatora pokazao je sličnu aktivnost kao i fotokatalizator u suspenziji. Fotokatalizator koji je imobiliziran na nosač HAp nije pokazao zadovoljavajuću upotrebu zbog zamućenja reakcijske otopine nakon habanja nosača tijekom primjene.

Pokušaj da se suspendirani fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ponovno upotrijebi u novom ciklusu, pokazao se neučinkovitim. Razlog se može pripisati nemogućnosti koagulanta $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ da nakon ozračivanja ostvari koagulaciju, separaciju i ponovnu upotrebu u novom procesu fotokatalize. Kitozan, kao koagulant, pokazao se učinkovitim u smislu taloženja, odnosno separacije fotokatalizatora iz reakcijske smjese. Međutim, ponovna upotreba istaloženog fotokatalizatora nije primjenjiva u novom ciklusu ponovne upotrebe. Razlog se može pripisati lošoj obnovi istaloženog fotokatalizatora, odnosno nemogućnosti da se organska tvar žarenjem ukloni s čestica istaloženog fotokatalizatora.

Jedno od glavnih ograničenja industrijske primjene UV/ TiO_2 fotokatalize jest nedostatak prikladnih matematičkih modela pomoću kojih bi se fotokatalitičke reaktore moglo dizajnirati, prevesti u veće mjerilo te potom optimirati. U ovom radu prikazan je matematički model za proces s imobiliziranim slojem TiO_2 na staklenoj stijenci reaktora. Navedeni je model jednostavan, a posjeduje konstantu brzine kemijske reakcije neovisnu o intenzitetu zračenja, geometriji reaktora te o svojstvima imobiliziranog fotokatalizatora.

Literatura

1. D. Smazna, S. Shree, O. Polonskyi, S. Lamaka, M. Baum, M. Zheludkevich, F. Faupel, R. Adelung, Y. K. Mishra, Mutual Interplay of ZnO Micro- and Nanowires and Methylene Blue during Cyclic Photocatalysis Process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (7) (2) (2019) 30139-3
2. C. Karunakaran, S. Senthilvelan, Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline, *Electrochemistry Communications*, (8) (1) (2006) 95-101
3. N. Zhu, J. Tang, C. Tang, P. Duan, L. Yao, Y. g. Wu, D. D. Dionysiou, Combined CdS nanoparticles-assisted photocatalysis and periphytic biological processes for nitrate removal, *Chemical Engineering Journal*, 353 (2018) 237-245
4. Z. Ye, aL. Kong, aF. Chen, Z. Chen, Y. Lin, C. Liua, A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes, *Optik*, 164, (2018) 345-354
5. X. Sun, L. Yan, R. Xu, M. Xu, Y. Zhu, Surface modification of TiO₂ with polydopamine and its effect on photocatalytic degradation mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570 (2019) 199-209
6. J. Miao, R. Zhang, L. Zhan, Photocatalytic degradations of three dyes with different chemical structures using ball-milled TiO₂, *Materials Research Bulletin*, 97, (2018) 109-114
7. H. Yi, M. Yan, D. Huang, G. Zeng, C. Lai, M. Li, X. Huo, L. Qin, S. Liu, X. Liu, B. Li, H. Wang, M. Shen, Y. Fu, X. Guo, Synergistic effect of artificial enzyme and 2D nanostructured Bi₂WO₆ for eco-friendly and efficient biomimetic photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 250 (2019) 52-56
8. M. C. Ariza-Tarazona, J. F. Villarreal-Chiu, V. Barbieri, C. Siligardi, E. I. Cedillo-González, New strategy for microplastic degradation: green photocatalysis using a protein-based porous NTiO₂ semiconducto, *Ceramics International*, 45 (7) (2019) 9618-9624
9. M. Sharma, K. Behl, S. Nigam, M. Joshi, TiO₂-GO nanocomposite for energy and environmental applications: A green synthesis approach, *Vacuum*, 156 (2018) 434-439
10. M.E. Borgesa, M. Sierra, E. Cuevas, R.D. García, P. Esparzad, Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment, *Solar Energy*, 135 (2016) 527-535
11. E. Blanco, J.M. Gonzalez-Leal, M. Ramirez-del Solar, Photocatalytic TiO₂ sol-gel thin films: Optical and morphological characterization, *Solar Energy*, 122 (2015) 11-23

12. D. Haoran, Z. Guangming, T. Lin, F. Changzheng, Z. Chang, H. Xiaoxiao, H. Yan, An overview on limitations of TiO₂ –based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and corresponding countermeasures, *Water Research* 79 (2015) 128-146.
13. M. Tian, B. Adams, J. Wen, R. M. Asmussen, A. Chen, Photoelectrochemical oxidation of salicylic acid and salicylaldehyde on titanium dioxide nanotube arrays, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3799-3805.
14. T. Yates, T.L. Thompson, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes, *Chemical Reviews* 106 (2006) 4428-4453.
15. J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. de Lasa, A unified kinetic model for phenol photocatalytic degradation over TiO₂ photocatalysis, *Chemical Engineering Science* 78 (2012) 186-203.
16. Y. Zhang, H. Xu, Y. Xu, H. Zhang, Y. Wang. The effect of lanthanide on the degradation of RB in nanocrystalline Ln/TiO₂ aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 170 (2005) 279-285.
17. Y.Y. Hou, J.M. Hu, L. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Effect of calcination temperature on electrocatalytic activities of Ti/IrO₂ electrodes in methanol aqueous solutions, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6258-6267.
18. T. Wen-Tien, L. Mei-Kuei, S. Ting-Yi, C. Yuan-Ming, Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor, *Journal of Hazardous Material* 168 (2009) 269 - 275.
19. K. Seonghyuk, B.K. Chandra, S. Jagannathan, Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite, *Composites Part B* 42 (2011) 579-583
20. A.K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo, Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 224-232.
21. J. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B. Hoai, H. Lachheb, E.G. Puzenat, Environmental green chemistry as defined by photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 624-629.
22. S. Yurdakal, V. Loddò, G. Palmisano, V. Augugliario, H. Berber, L. Palmisano, Kinetic of 4-methoxybenzyl alcohol oxidation in aqueous solution in a fixed bed photocatalytic reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 669-678.
23. U.L. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1) (2008) 1-12.

24. W. Ming-Chung, L. Ting-Han, H. Kai-Hsiang, H. Jen-Fu Hs, Photo-induced disinfection property and photocatalytic activity based on the synergistic catalytic technique of Ag doped TiO₂ nanofibers, *Applied Surface Science*, 9 (2019) 31021-9
25. A. Barmeh, M. R. Nilforoushan, S. Otraj, Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO₂ coating on glazed ceramic tiles under visible light, *Thin Solid Films*, 666 (2018) 137-142
26. F. Bensouici, M. Bououdina, A.A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Tounane, A. Iratni, T. Souier, S. Liu, W. Cai, Optical, Structural and Photocatalysis Properties of Cu-Doped TiO₂ Thin Films, *Applied Surface Science*, 395 (2017) 110-116
27. L. Ellselami, H. Lachheb, A. Houas, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Li-, Cd- and La-doped TiO₂, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36 (2015) 103-114
28. L.G. Devi, K.E. Rajashekhar, A kinetic model based on non-linear regression analysis is proposed for the degradation of phenol under UV/solar light using nitrogen doped TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 65-76.
29. Y. Duan, X. Chen, X. Zhang, W. Xiang, W. Chunfang, Influence of carbon source on the anatase and brookite mixed phase of the C-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity, 86 (2018) 12-18
30. Q. Gao, F. Si, Y. Fang, X. Chen, S. Yang, Hydrogenated F-doped TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution and pollutant degradation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 8011-8019
31. T. Oppenlander, Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany 2003.
32. A. Matthehew, Chemical degradation methods for waste and pollutants: environmental and industrial applications, CRP Press, New York, 2003.
33. K. Azrague, V. Pradines, E. Bonnefille, C. Claparols, Degradation of 2,4-dihydroxibenzoic acid by vacuum UV proces sin aqueus solution: Kinetic indetification of intermendijates and reaction pathway, *Journal of Hazardous Materials* 237 (2012) 71-78.
34. L. Furatian, M. Mohseni, Temperature dependence of 185 nm photochemical water treatment – The photolysis of water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356 (2018) 364 – 369.
35. K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, E. Oliveros, M.T. Maurette, F. Benoit-Marquie, Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water, *Photochemical & Photobiological Sciences* 4 (2005) 406-408.

36. K. Azrague, E. Puech-Costes, P. Aimar, M.T. Mayrette, F. Benoit-Marquie, Membran photoreactor (MPR) for the mineralization of organic pollutants from turbid effluents, *Journal of Membrane Science* 258 (2005) 71-77.
37. Q.R. Li, C.Z. Gu, Y. Di, H. Yim, J.Y. Zhang, Photodegradation of nitrobenzene using 172 nm excimer UV lamp, *Journal of Hazardous Materials* 133 (2006) 68-74.
38. M.H. Cao, B.B. Wang, H.S. Yu, L.L. Wang, S.H. Yuan, J. Chen. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with V-UV and UV light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 1143-1146.
39. G. Imoberdof, M. Mohseni, Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation, *Journal of hazardous Materials* 186 (2011) 240-246.
40. F. Crapulli, D. Santoro, M.R. Sasges. A.K. Ray, Mechanistic modeling of vacuum UV advanced oxidation process in an annular photoreactor, *Water Research* 64 (2014) 209-225.
41. D. Fatta-Kassinos, M.I. Vasquez, K. Kummerer, Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere* 85 (2011) 693-709.
42. G. Wu, A. Chen, Direct growth of F-doped TiO₂ particulate thin films with high photocatalytic activity for environmental applications, *Journal of Photochemistry Photobiology, A: Chemistry* 195 (2008) 47-53.
43. G. Wenlu, L. Xiaolin, H. Pengwei, G. Xun, W. Di, L. Ziyang, Y. Yongsheng, Hydrothermal synthesis spherical TiO₂ and its photo-degradation property on salicylic acid, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6891 – 6896.
44. A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 451-457.
45. I. Oller, S. Malato, J.A. Sanchez-Perez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatment for wastewater decontamination – A review, *Science of the Total Environment* 409 (2011) 4141-4166.
46. M.I. Litter, Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, *Environmental Chemistry* 2 (2005) 325-366.
47. E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poulios, T. Albanis, Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspension, *Catalysis Today* 124 (2007) 156-162.
48. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environmental International* 35 (2009) 402-417.

49. R. Homlok, E. Takacs, L. Wojnarovits, Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability, *Chemosphere* 91 (2013) 383-389.
50. L. Szabo, T. Toth; R. Homlok, E. Takacs, L. Wojnarovits, Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 81 (2012) 1503-1507.
51. M. Vallejo, M. F. S. Roman, I. Ortiz, A. Irabien, Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment, *Chemosphere* 118 (2015) 44-56.
52. S. Ahmad, M.G. Rasul, R. Browun, M.A. Hshib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330.
53. H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, Sonochemical degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins in aqueous solution with Fe(III)/UV system, *Chemosphere* 69 (2007) 1261-1266.
54. R. Goslich, R. Dillert, D. Bahnemann, Solar water treatment principles and reactors, *Water Science and technology* 35 (4) (1997) 137-148.
55. D. Suryaman, K. Hasegawa, Biological and photocatalytic treatment integrated with separation and reuse of titanium dioxide on the removal of chlorophenols in tap water, *Journal of Hazardous Mater* 183 (2010) 490 – 496.
56. A. Speltini, M. Sturini, F. maraschi, A. Profumo, A. Albin, Microwave-assisted extraction and determination of enrofloxacin and danofloxacin phototransformation product in soil, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404 (2012) 5165-5169.
57. Y.C. Lee, H.U. Lee, K. Lee, B. Kim, S.Y. Lee, M.H. Choi, W. Farooq, J.S. Choi, J.Y. Park, J. Lee, Y.K. Oh, Y.S. Huh, Aminoclay-conjugated TiO₂ synthesis for simultaneous harvesting and wet-disruption of oleaginous *Chlorella ps.* *Chemical Engineering Journal* 245 (2014) 143-149.
58. H.U. Lee, G. Lee, J.C. Park, Y.C. Lee, S.M. Lee, B. Son, S.Y. Park, C. Kim, S.G. Lee, S.C. Lee, B. Nam, J.W. Lee, D.R. Bae, J.S. Yoon, J. Lee Efficient visible-light responsive TiO₂ nanoparticles incorporated magnetic carbon photocatalyst, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 91-98.
59. M.A. Rauf, M.A. Meentani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination* 276 (2011) 13-27.
60. H.D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M.I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernandez, Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 188-194.

61. M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology, *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
62. R. Marotta, D. Spasiano, I. Di Somma, R. Andreozzi, V. Caprio, Kinetic modeling of benzyl alcohol and/or benzaldehyde selective oxidation in water by means of TiO₂/CuII/hv process, *Chemical Engineering Journal* 209 (2012) 69-78.
63. S.L. Orozco, C.A. Arancibia-Bulnes, R. Suarez-Parra, Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2173 – 2185.
64. D. Chen, A.K. Ray, Photodegradation kinetic of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research* 32-11 (1998) 3223-3234.
65. I. Michael, E. Hapeshi, C. Michael, D. Fatta-Kassinos, Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of oxidation in secondary treated effluents: evaluation of operational and kinetic parameters, *Water Research* 44 (2010) 5450-5462.
66. N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y.Limae, N.S. Tabrizi, kinetic of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *Journal of Colloid and Interface Science* 295(2006)159-164.
67. A. Linsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis, *Dyes Pigments* 74(2007) 439-445.
68. S. Lu, D. Wu, Q. Wang, J. Yan, A. G. Buekesn, K. Cen, Photocatalytic Decomposition on nano-TiO₂; Destruction of chloroaromatic compounds, *Chemosphere* 82 (2011) 1215-1224.
69. J. F. Gou, B. Ma, A. Yin, K. Fan, W.L. Dai, Highly stable and efficient Ag/AgCl/TiO₂ photocatalysis: Preparation, characterization, and application in the treatment of aqueous hazardous pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 77-87.
70. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*. 95 (1995) 69-96.
71. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008)515-582.
72. F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u Industriji* 60 (2011) 387–403.
73. J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis* 34 (1-4) (2005) 49-65.
74. S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009) 1- 59

75. M.A. Mueses, F. Machuca-Martinez, G. Li Puma, Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactor, *Chemical Engineering Journal* 215 (2013) 937-947.
76. J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis, Effect of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (2006) 135-142.
77. J. Yu, L. Zhang, B. Chang, Y. Su, Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of hierarchically sponge-like Macro-/Mesoporous Titania, *The Journal of Physical Chemistry C: Chemistry* 111 (2007) 10582-10589.
78. J. Yu, W. Liu, H. Yu, A on-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity, *Crystal Growth & Design*. 8 (2008) 930-934.
79. J.G. Yu, Y.R. Su, B. Cheng, Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro- / mesoporous titania, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 1984-1990.
80. J. Yu, G. Wang, B. Cheng, M. Zhou, Effect of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders, *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 171-180.
81. R. Beranek, J.M. Macak, M. Gatner, K. Meyer, P. Schmuki, Enhanced visible light photocurrent generation at surface- modified TiO₂ nanotubes, *Electrochimica Acta* 54 (39) (2009) 2640-2646.
82. A.G. Munoz, Semiconducting properties of self-organized TiO₂ nanotubes, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4167-4176.
83. J. Li, L. Li, L. Zheng, Y. Xian, L. Jin, Photoelectrocatalytic degradation of rhodamide B using Ti/TiO₂ electrode prepared by laser calcination method, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4942 - 4949.
84. A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of direct yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pound slurry reactor, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 53-60.
85. E.S. Azam, Visible light photocatalytic degradation of tipohene using Ag-TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite, *Ceramics International* 40 (2014) 6750-6711.
86. R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, Enhanced nanocatalysis, *Materials Science and Engineering* 73 (2012) 1-13.

87. C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, P. Sriprang, P. Meanha, Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO₂ photocatalyst under visible light, *Ceramics International* 38 (2012) 5201-5207.
88. V. Homen, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2304-2387.
89. H.M. Coleman, K. Chiang, R. Amal, effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water, *Chemical Engineering Journal*, 113 (2005) 65-72.
90. H.W. Slamet Nasution, E. Purnama, S. Kosela, J. Gunlazuardi, Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method *Catalysis Communications* 6 (5) (2005) 313-319.
91. S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone, The microwave-photo-assisted degradation of bisphenola A in aqueous dispersion TiO₂ revisited: re-assessment of the microwave non-thermal effect, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188 (2007) 1-4.
92. R.A. Torrers, J.I. Nieto, E. Combet, C. Petriec, C. Pulgarin, influence of TiO₂ coccentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water, *Applied Catalysis B-Environmental* 80 (2008) 168-175.
93. L. Zhang, T. Kanki, N. Sano, A. Toyoda, Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 105-110.
94. T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, Photocatalytic properties of titania nanostructured films fabricated from titania nanosheets, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 2413 - 2420.
95. J.C. Colmenares, M.A. Armendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A-General* 306 (2006) 120-127.
96. O. Carp, C.L. Husman, A. Keller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
97. T.L. Thompson, J.T. Jr Yates, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical process, *Chemical Reviews* 106 (10) (2006) 4428-4453.
98. W.S. Kuo, Y.T. Lin, Photocatalytic oxidation of xenobiotics in water with immobilized TiO₂ on agitator. *Journal of Environmental Science And Health Part B: Pesticides Food Contaminants And Agricultural Wastes* 35(1) (2000) 61-75.
99. S.E. Moradi, The effect of mesoporous carbon nitride modification by titanium oxide nanoparticles on photocatalytic degradation of 1,3-Dinitrobenzene, *Kemija u Industriji* 64 (2015) 587-592

100. I. Grčić, D. Vujević, N. Koprivanec, Statistical evaluation of UV/TiO₂/H₂O₂ and Fe²⁺/H₂O₂ process for the treatment of colored wastewater; a comparative study, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 24 (2010) 387-400.
101. J.C. Yu, T.Y. Kwong, Q. Luo, Z. Cai, Photocatalytic oxidation of tricloson, *Chemosphere* 65 (2006) 390-399.
102. K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G. Elrab Beheir, M. Refaat, Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation, *Water Research* 44 (2010) 1449-1461.
103. R.A. Damodar, K. Jagannathan, T. Swaminathan, Decolorization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation, *Solar Energy* 81 (2007) 1-7.
104. H. Lasa, B. Serrano, M. Salaices, *Photocatalytic reaction engineering*, Springer, New York, 2005.
105. K. Azrague, V. Pradines, E. Bonnefille, C. Claparols, Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: Kinetic, identification of intermediates and reaction pathway, *Journal of Hazardous Materials* 237 (2012) 71-78.
106. T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Pareek, Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor, *Chemical Engineering Journal*. 135 (2008) 151-156.
107. T. An, J. Liu, G. Li, S. Zhang, H. Zhao, X. Zheng, G. Sheng, J. Fu, Structural and photocatalytic degradation characteristic of hydrothermally treated mesoporous TiO₂, *Applied Catalysis A: General* 350, (2008) 237-243.
108. S. Anandan, A. Vinu, K.L.P.S. Lovely, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan, V. Sivamurugan, K. Ariga, Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 350 (2007) 148-157.
109. S. Anandan, K. Kathiravan, V. Murugesan, Y. Ikuma, Anionic (IO₃⁻) non-metal doped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of hazardous pollutant in water. *Catalysis Communications* 10 (2009) 148-157.
110. S. Papić, M. Mužić, N. Koprivanec, I. Peternel, M. Deanović, Decolorization of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 2 by Fenton oxidation; statistical experimental desing, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 24 (2010) 9-16.
111. J. Dolinova, R. Ružička, R. Kurkova, J. Klanova, A.P. Klan, Oxidation of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons by OH Radicals Photochemically Generated from H₂O₂ in Ice, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 7668-767
112. F. Fresno, C. Guillard, J. Coronado, J.-M. Chovelon, D. Tudela, J. Soira, J. Herrmann, Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-

- doped TiO₂ photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 173 (2005) 13-20.
113. J. Chen, D. Wang, M. Zhu, C. Gao, Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder, *Desalination* 207 (2007) 87-994.
114. S. Rabindranathan, S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phosphamide on semiconductor oxide, *Journal of Hazardous Materials* 102 82 (2003) 217-229.
115. M. Quamar, M. Muneer, D. Bahnemann, Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 80 (2006) 99-106.
116. M. Mahalakshmi, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 240-245.
117. M. Qamar, M. Muneer, Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Material B120* (2005) 219-227.
118. S.K. Pardeshi, A.B. Patil, Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009) 32-40.
119. S.K. Paradeshi, A.B. Patil, A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy, *Solar Energy* 82 (2008) 700-705.
120. J.J. Vora, S.K. Chauhan, K.C. Parmar, S.B. Vasava, S. Sharma, L.S. Bhutadiya, Kinetic study of application of ZnO as a photocatalyst in heterogeneous medium, *E-Journal of Chemistry* 6 (2) (2009) 531-536.
121. M. Mahalaksimi, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxide, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 240-245.
122. M.A. Barakat, H. Schaeffer, G. Hayes, S. Ismat-Shah, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles, *Applied Catalysts B: Environmental* 57 (2005) 23-30.
123. S.K. Paradeshi, A.B. Patil, A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy, *Solar Energy* 82 (2008) 700-705.

124. R. Pourota, A.R. Khataee, S. Aber, N. Daneshvar, Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. *Desalination* 249 (2009) 301-307.
125. J. Garacia, K. Takashima, Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 215-222.
126. C.L. Bahena, S.S. Martinez, D.M. Guzman, M.T. Hernandez, Sonophotocatalytic degradation of atrazine and gesaprim commercial herbicides in TiO₂ slurry, *Chemosphere* 71 (2007) 982-989
127. K.M. Parida, S. Paria, Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiation zinc oxide, *Solar Energy* 80 (2006) 1048-1054.
128. M.A. Barakat, H. Schaeffer, G. Hayes, S. Ismat-Shah, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles, *Applied Catalysts B: Environmental* 57 (2005) 23-30.
129. H.K Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoyacetic acid in aqueous suspension, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 374-380
130. M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere* 65 (2006) 19766-1983.
131. B.-H. Yao, C. Wang, Y.-X. Wang, G.-Y. Zhao, Preparation of performances of RuO₂/TiO₂ films photocatalytic supported on float pearls, *Chinese Journal of Chemical Physics* 20 (6) (2007) 789-795.
132. R. Chand, F. Shirashi, Reaction mechanism of photocatalytic decomposition of 2,4-dinitrophenol in aqueous suspension of TiO₂ fine particles, *Chemical engineering journal* 233 (2013) 369-376.
133. J. Ryu, W. Choi, substrate – specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 294-300.
134. E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Drugs degrading photocatalytically: kinetic and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. *Water Research* 44 (6) (2010) 1737-1746
135. W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Catalyst Today* 124 (2007) 133-148.

136. M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chloroturon, in aqueous suspensions, *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 4765-4770.
137. Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, Z. Si, X. Tan, Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspensions, *Solar Energy* 82 (2008) 706-713.
138. X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical* 229 (2005) 95-105.
139. O. Byung-Taek, S. Young-Suk, S. Dega, C. Ji-Hyun, L. Sang-Myeong, P. Youn-Jong, Cho Min, Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂), *Journal of Hazardous Materials* 279 (2014) 105-110.
140. H. N. Umh, Y. Kim, Sensitivity of nanoparticles' stability at the point of zero charge (PZC), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3175-3178.
141. M. Kosmulski, The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update, *Advances in Colloid and Interface Science*, 251 (2018) 115-138.
142. Lj. S. Čerović, S.K. Milonjić, M.B. Todorović, M.I. Trtanj, Y.S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E.A. Levashov, Point of zero charge of different carbides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297 (2007) 1-6.
143. S. Lee, Z. Zhang, X. Wang, L. D. Pfefferale, G. L. Haller, Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge, *Catalysis Today*, 164 (2011) 68-73.
144. B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapolo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-fenton catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 569-574.
145. W. Choi, S.J. Hong, Y.S. Chang, Y. Cho, Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin on TiO₂ film under UV or solar light irradiation, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 4810-4815.
146. R. Wu, C. Chena, M. Chen, C. Lu, Titanium dioxide – mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos; parameter study and reaction pathways, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 945-943.
147. L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 154-160.
148. M. Xing, J. Zhang, F. Chen, New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 563-569.

149. C. F. Lin, C.H. Wu, Z.N. Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 1033-1039.
150. F. Crapulli, D. Santoro, M.R. Sasges. A.K. Ray, Mechanistic modeling of vacuum UV advanced oxidation process in an annular photoreactor, *Water Research* 64 (2014) 209-225.
151. L. Bilinska, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment, *Chemical Engineering Journal*, 306 (2016) 550-559.
152. A. Dulov, N. Dulova, M. Trapido, Combined physicochemical treatment of textile and mixed industrial wastewater, 33 (2011) 285-293.
153. C.A. Somensi, E.L. Simionatto, S.L. Bertoli, A. Wisniewski Jr., C.M. Radetski, Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 235-240.
154. L. Bilińska, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Application of advanced oxidation technologies for decolorization and mineralization of textile wastewaters, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18 (2015)185-194.
155. J. Chung, J.O. Kim, Application of advanced oxidation processes to remove refractory compounds from dye wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 25 (2011) 233-240.
156. S. Venkatesh, A.R. Quaff, N.D. Pandey, K. Venkatesh, Impact of ozonation on decolorization and mineralization of azo dyes: biodegradability enhancement, by-products formation, required energy and cost, *Ozone: Science and Engineering*, 37 (2015) 420-430.
157. D. knapen, L. vergauwen, D. L. Villeneuve, G. T. Ankley, The potential of AOP networks for reproductive and developmental toxicity assay development, *Reproductive Toxicology*, 56 (2015) 52-55.
158. K. Nadeem, G.T. Guyer, N. Dizge, Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing, *Journal of Water Process Engineering*, 20 (2017) 29-39.
159. B. Razavi, W. Song, H. Santoke, W. J. Cooper, Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: Kinetic considerations and destruction mechanism, *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011) 453-461.
160. P.S. Kulkarni, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, Dioxins sources and current remediation technologies –a review, *Environment International* 34 (2008) 139-153

161. M.M. Trinh, M.B. Chang, Review on occurrence and behavior of PCDD/Fs and dl-PCBs in atmosphere of East Asia, *Atmospheric Environment*, 180 (2018) 23-36.
162. M.X. Zhan, J.Y. Fu, L.J. Ji, I. Deviatkin, S.Y. Lu, Comparative analyses of catalytic degradation of PCDD/Fs in the laboratory vs. industrial conditions, *Chemosphere*, 191 (2018) 895-902.
163. F. Zhu, X. Li, J.W. Lu, J. Hai, J. Zhang, B. Xie, C. Hong, Emission characteristics of PCDD/Fs in stack gas from municipal solid waste incineration plants in Northern China, *Chemosphere*, 200 (2018) 23-29.
164. J. Li, Y. Zhang, T. Sun, H. Hao, H. Wu, L. Wang, Y. Chen, L. Xing, Z. Niu, The health risk levels of different age groups of residents living in the vicinity of municipal solid waste incinerator posed by PCDD/Fs in atmosphere and soil, *Science of The Total Environment*, 631-632 (2018) 81-91.
165. M. Van den Berg, L.S. Birnbuam, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxin and dioxin-like compounds, *Toxicological Sciences* 93 (2006) 223-241.
166. N. Marinković, D. Pašalić, G. Ferenčak, B. Gršković, A. Stavljenić Rukavina, Dioxins and human toxicity, *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju* 61 (2010) 445-453.
167. K. Srogi, Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review, *Environmental Chemistry Letters* 6 (2008) 1-28.
168. H. Muto, K. Saitoh, H. Funayama, PCDD/Fs formations by the heterogeneous thermal reaction of phenols and their TiO₂ photocatalytic degradation by batch-recycle system, *Chemosphere*, 45 (2001) 129-136.
169. K.J. Friesen, M.M. Foga, M.D. Loewen, Aquatic Photodegradation of polychlorinated dibenzofurans: rates and photoproduct analysis. *Environmental Science & Technology* 30 (1996) 2504-2510.
170. C.H. Wu, H.Y. Ng, Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: direct photolysis and photocatalysis processes, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 507-514.
171. C.H. Wu, G.P. Chang-Chien, W.S. Lee, Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins: comparison of photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials* B114 (2004) 191-197.
172. C.H. Wu, G.P. Chang-Chien, W.S. Lee, Photodegradation of tetra- and hexachlorodibenzo-*p*-dioxins, *Journal of Hazardous Materials* B120 (2005) 257-263
173. <https://www.chemtrust.org/wp-content/uploads/CHEM-Trust-Pharma-Dec14.pdf> (19.5.2019, 23:07h)

174. V.N. Binh, N. Dang, N.T.K. Anh, L.X. Ky, P. K. Thai, Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy, *Chemosphere*, 197 (2018) 438-450.
175. T. Schwartz, H. Volkmann, H. Kirchen, W. Kohnen, K. Schon-Holz, B. Jansen, U. Obst, Real time PCR detection of *Pseudomonas aeruginosa* in clinical and municipal wastewater and genotyping of the ciprofloxacin-resistant isolates, *Fems Microbiology Ecology* 57 (2016) 158-167.
176. F. Baquero, J.L. Martinez, R. Canton, Antibiotics and antibiotics resistance in water environments, *Current Opinion In Biotechnology* 18 (2008) 260-265.
177. J.I. Martinez, Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants, *Environmental Pollution* 157 (2009) 2893-290.
178. W.H. Xu, G. Zhang, S.C. Zou, X.D. Li, Y.C. Liu, Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Environmental Pollution* 145 (2007) 672-679.
179. K. Kummerer, Antibiotics in the environment – a review – Part I. *Chemosphere* 75 (2009) 957-969.
180. D. Klauson, J. Babkin, K. Stepanova, M. Krichevskaya, S. Preis, Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin, *Catalysis Today* 151 (2010) 39-45.
181. E. Elmola, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacilin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 445-449.
182. V. Augugliaro, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, S. Malto-Rodriguez, I. Maldonado, G. Marci, R. Molinari, I. Palmisano, Degradation of lincomycin in aqueous medium: coupling of solar photocatalysis and membrane separation, *Solar Energy* 79 (2005) 402-408.
183. R. Molinary, F. Pirillo, V. Loddo, L. Palmisono, Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and nanofiltration membrane reactor, *Catalysis Today* 118 (2006) 205-213.
184. N. Genc, A. Arslan, E. Can-Dogan, Improvement of the wastewater biodegradability by means of photocatalytic and wet oxidation processes in the presence of hydrogen peroxide, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 19 (2005) 391 - 396.
185. G. Vidal, J. Nieto, H.D. Mansilla, C. Bornhardt, Combined oxidative and biological treatment of separated stream of tannery wastewater, *Water Science and Technology* 49 (2005) 287-292.

186. J.R. Banu, S. Anandan, S. Kalliappan, I.-T. Yeom, Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods, *Solar Energy* 82 (2008) 12-19.
187. L. Man Sig, H. Seong-Soo, M. madjid, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 135-140.
188. L. Gomathi Devi, R. Kavitha, A review on non-metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) 559-587.
189. S. Livraghi, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Gimello, Preparation and spectroscopic characterization of visible light sensitized N doped TiO₂, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 160-164.
190. F. Galindo, R. Gomez, M. Aguilar, Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO₂ – CeO₂ sol-gel catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 119-125.
191. A. Garcia, A.M. Amat, A. Arques, R. Sanchis, W. Gernjak, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, Detoxification of aqueous solution of herbicide “SevnoI” by solar photocatalysis. *Environmental Chemistry Letters* 3 (2006) 169-172.
192. B. Abramovic, D.V. Soic, V. Anderlu, Visible-light-induced photocatalytic degradation of herbicide mecoprop in aqueous suspensions of TiO₂, *Acta Chimica Slovenica* 54 (2007) 558-564.
193. B. Abramovic, D.V. Soic, V. Anderlu, N. Abazobic, M.I. Comor, Nitrogen – doped TiO₂ suspensions in photocatalytic degradation of mecoprop and (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid herbicides using various light sources, *Desalination* 244 (2009) 203-302.
194. E.R. Rocakafellow, L.K. Stewart, W.S. Jenks, Is sulphur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation? *Applied Catalyst B: Environmental* 91 (2009) 554-562.
195. S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compound by silver-deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 109-115.
196. M. Asilturk, F. Sayllkan, E. Arpac, Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 203 (2009) 64-71.
197. F. Sayllkan, M. Asilturk, P. Tatar, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac, H. Sayllkan, Photocatalytic Performance of Sn-Doped TiO₂ Nanostructured thin films for

- photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS-lights, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 127-134.
198. M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiera, V. Gombac, T. Motini, L. Romano, A. Speghini, Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 529-534.
 199. <https://photochemistry.wordpress.com/2009/09/30/metal-oxide-photocatalysis/> (23.04.2015, 13:14h)
 200. V. Iliev, D. Tomova, S. Rokovsky, Nanosized N-Doped TiO₂ and gold modified semiconductors – photocatalysts for combined UV-visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution, *Desalination* 260 (2010) 101-106.
 201. H. Wang, J. Niu, X. Long, Y. He, Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 386 - 392
 202. J. Yan, K. Huang, Y. Wang, S. Liu, Study on anti-pollution nano-preparation of dimethomorph and its performance, *Chinese Science Bulletin* 50 (2) (2005) 1008-1112
 203. Y. Cao, H. Tan, T. Shi, T. Tang, J. Li, preparation of Ag-doped TiO₂ nano particles of photocatalytic degradation of acetamiprid in water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83 (2008) 546-552.
 204. J. Senthilnathan, L. Philip, Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 161 (2010) 83-92.
 205. M.S. Lee, H. Seong-Soo, M. madjid, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 135-140.
 206. S. Ko, C.K. Banerjee, J. Sankar, Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite, *Composites: Part B* 42 (2011) 579-583.
 207. L.G. Devi, B.N. Murthy, Characterization of Mo doped TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity under visible light, *Catalysis Letter* 215 (2008) 320-330.
 208. V. Iliev, D. Tomova, S. Rokovsky, Nanosized N-Doped TiO₂ and gold modified semiconductors – photocatalysts for combined UV-visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution, *Desalination* 260 (2010) 101-106.
 209. A.M.T. Silva, C.G. Silva, G. Drazic, J.L. Faria, Ce-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of chlorophenol, *Catalytic Today* 144 (2009) 13-18.
 210. Z. Ambrus, N. Balasz, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorosi, Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃. *Applied Catalysis B*, 81 (2008) 27-37.

211. T. Tong, J. Zhang, B. Tin, F. Chen, D. He, Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation, *Journal of hazardous Materials*, 155 (2008) 572-579.
212. N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, Immobilization of TiO₂ nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye C.I. Direct Red 23, *Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* 40 (2005) 105-1617.
213. J.C. Lee, M.S. Kim, B.W. Kim, Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO₂ immobilized on the glass-tubes of UV lamps, *Water Research* 3 (2002) 177-172.
214. H.T. Chang, N.M. Wu, F. Zhu, A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst, *Water Research* 34 (2000) 407-416.
215. C. Minero, D. Vione, A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 257-269.
216. G. Mascalo, R. Comparelli, M.L. Curri, G. Lovecchio, A. Lopez, A. Agostiano Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 130-137.
217. X. Cao, F. Shiraishi, A mechanism of photocatalytic and adsorptive treatment of 2,4-dinitrophenol on a porous thin film of TiO₂ covering granular activated carbon particles, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 651-659.
218. Y.J. Lee, X.D. Lee, J.W. Lee, J. Yin, Photocatalytic degradation of methlorange buy TiO₂ – coated activated carbon and kinetic study, *Water Research* 40 (2006) 1119-1126.
219. F. Shiraishi, T. Nomura, S. Yamaguchi, Y. Ohubuchi, Rapid removal of trace HCHO from indoor air buy and air purifier consisting of a continuous concentrator and photocatalytic reactor and its computer simulation, *Chemical Engineering Journal* 127 (2007) 157-165.
220. X. Cao, Y. Oda, F. Shiraishi, photocatalytic and adsorptive treatment of 2,4-dintrophenol using a TiO₂ film covering activated carbon surface, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 98-105.
221. W.S. Kou, Y.T. Lin, Photocatalytic oxidation of xenobiotics in water with immobilized TiO₂ on agitation. *Journal of environmental science and health part B-pesticides food contaminants and agricultural wastes* 35 (2000) 61-75.

222. K. Termakone, C.T.K. Tilakaratne, I.R.M. Kottegoda, Photomineralization of carbofuran by TiO₂ supported catalyst, *Water Research* 31 (1997) 1909-1912.
223. D.H. Kim, M.A. Anderson, Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode, *Environmental Science & Technology* 28 (1994) 479-483
224. L. Ćurković, D. Ljubas, S. Šegota, I. Bačić, Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ film, *Journal of alloys and Compounds*, 604 (2014) 309-316.
225. J. D. Birchall, N. L. Thomas: On the architecture and function of cuttlefish bone, *Journal of material science* 18 (1983) 2081-2086.
226. E.J. Denton, J.B. Glipin-Brown, The Buoyancy of the cuttlefish, *Sepia officinalis* (L.), *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 41 (1961) 319-342.
227. D. Milanovic, G.G. Ferrer, M. Ivankovic, H. Ivankovic, PCL-coated hydroxyapatite scaffold derived from cuttlefish bone: Morphology, mechanical properties and bioactivity, *materials science and engineering: C* 34 (2014) 437-445.
228. J. C. Elliott, *Studies in inorganic chemistry 18: Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate*, Amsterdam, Elsevier; 1994.
229. V. R. Lugo, E. S. Rodríguez, R. A. Vázquez, K. Alemán, A. L. Rivera Hydroxyapatite synthesis from a starfish and β -tricalcium phosphate using a hydrothermal method, *RSC Advances*, 7 (2017) 7631-7639.
230. H. Aoki, *Science and medical applications of hydroxyapatite*, JASS, Tokyo, 1991
231. P. F. Ibanez, J. Blanco, S. Malato, F.J. Nieves, Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, *Water research*, 37 (2003) 3180-3188.
232. B. Gao, P.S. Yap, T.M. Lim, T.T. Lim, Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1098-1107.
233. J. Cui, T. He, X. Zhang Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@Ption-TiO₂ hybrid composites with high efficient UV-visible light photoactivity, *Catalysis Communications* 40 (2013) 66-70.
234. W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, The separation of catalyst after photocatalytic reaction conducted in the presence of TiO₂/FeCl₃/UV, *Chemosphere* 59 (2005) 853-859.
235. K. Kagaya, R. Shimizu, K. Aria, Hasegawa, Separation of titanium dioxide photocatalyst in aqueous suspensions by coagulation with basic aluminum chloride, *Water Research* 33 (7) (1999) 1753-1755.

236. Y. Deng, D. Qi, C. Deng, X. Zang, D. Zhao Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 28-29.
237. H. Zang, G.Q. Zhu, One-step hydrothermal synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles immobilized on polyamide fabric, *Applied Surface Science* 228 (2012) 4952-4959.
238. J.J. Lui, S.L. Zuo, L.M. Yu, Y.C. Yu, B.S. Li, P.W. Cen, Visible light photodegradation of methylene blue by AgBr-TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic photocatalysts, *Particuology* 11 (2013) 728-731.
239. W.Y. Fu, H.B. Yang, H. Bala, S.K. Liu, M.H. Li, G.T. Zou, Preparation and characteristics of core-shell structure cobalt/silica nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 246-250.
240. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, L. Kang, X. Wang, R. Gao, Magnetic (γ-Fe₂O₃@SiO₂)_n@TiO₂ functional hybrid nanoparticles with active photocatalytic ability. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 4008-4011.
241. T.A. Gad-Allah, S. Kato, S. Satokava, T. Kojima, Role of core diameter and silica content in photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ composite, *Solid State Science* 9 (2007) 737-743.
242. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentals of analytical chemistry seventh edition*, Saunders college publishing, New York, 1997.
243. D. Vujević, A. Mikić, S. Lenček, D. Dogančić, S. Zavrtnik, V. Premur, A.A. Vučinić, An integrated approach to the industrial wastewater treatment, *Inženjerstvo okoliša* 1 (2014) 25-32.
244. M. N. V. R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46(2000) 1-27.
245. F. Shahidi and R. Abuzaytoun, *Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects*. iz: *Advances in Food and Nutrition Research*. Academic Press, 2005, str. 93-135.
246. M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31(2006) 603-632.
247. C. K. S. Pillai, W. Paul and C. P. Sharma: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Progress in Polymer Science*, 34(2009) 641-678.

248. M. Kocun, M. Grandbois and L. A. Cuccia: Single molecule atomic force microscopy and force spectroscopy of chitosan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(2011) 470-476.
249. J. Cho, M.-C. Heuzey, A. Bégin and P. J. Carreau: Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength, *Journal of Food Engineering*, 74(2006) 500-515.
250. T. Wen-Tien, L. Mei-Kuei, S. Ting-Yi, C. Yuan-Ming, Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor, *Journal of Hazardous Material* 168 (2009) 269 - 275.
251. D. Chen, A.K. Ray, Photodegradation kinetic of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research* 32-11 (1998) 3223-3234.
252. S.L. Orozco, C.A. Arancibia-Bulnes, R. Suarez-Parra, Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2173 – 2185.
253. A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, Comparativ studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficien WO_xTiO₂ photocatalytic, *Journal of hazardous materials*, 177 (2010) 781-791.
254. A. Mills, C. E. Holland, R. H. Davies, D. Worsley, Photomineralization of salicylic acid: a kinetic study, *Journal of photochemistry and photobiology a-chemistry*, 83 (1994) 257-263
255. J.F. Montoya, J.A. Velasquez, P. Salvador, The direct-indirect kinetic model in photocatalysis: a reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersion, *Applied catalysis B-environmental*, 88 (2009) 50-58
256. J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. Lasa, Evolution of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor using Monte Carlo simulations and macroscopic balance, *Industrial & engineering chemistry research* 49 (2010) 10524-10534
257. J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. Lasa, TiO₂ adsorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit, *Chemical engineering science*, 66 (2011) 5813-5821.
258. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 86TH Edition, CRC Press, 2005- 2006, New York.
259. Y. Xin, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singers, Occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in advanced wastewater reclamation plant. *Water research* 45 (2011) 5218-5228

260. Gangwang, L. Gouguang, L. Haijin, Z. Nan, W. Yingling, Photodegradation salicylic acid in aquatic environment: Effect of different forms of nitrogen, *Science of the Total Environment* 435-436 (2012) 573-577.
261. X.Z. Peng, Y.J. Yu, T.M. Tang, J.H. Tan, Q.X. Huang, Z. Wang, Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residual in urban river in water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the total environment*, 397 (2008) 158-166.
262. S. Matongo, G. Birungi, B. Moodley, P. Ndungu, Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa, *Chemosphere*, 134 (2015) 133-140.
263. S.S. Verenitch, C.J. Lowe, A. Mazumder, Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, 1116 (2006), 193-203.
264. A. J. Ebele, M. A. E. Abdalah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants*, 3 (2017) 1-16
265. P.D. Scott, M. Bartkow, S.J. Blockwell, H.M. Coleman, S.J. Khan, R. Lim, J.A. McDonald, H. Nice, D. Nuggegod, V. Pettigrove, L.A. Tremblay, M.S.J. Warne, F.D.L. Leusch, A national survey of trace organic contaminants in Australian rivers, *Journal of environmental quality*, 43 (2014), 1702-1712.
266. Y.Xin, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singers, Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant, *Water resource systems application*, 45 (16) (2011) 5218-5228
267. D. Zivna, P. Sehonova, L. Plhalova, P. Marsalek, J. Blahova, M. Prokes, L. Divisova, V. Stancova, R. Dobsikova, F. Tichy, Z. Siroka, Z. Svobodova, Effect of salicylic acid on early life stages of common carp (*Cyprinus carpio*), *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40 (2015) 319-325.
268. B. Plavac, I. Grčić, I. Brnardić, V. Grozdanić, S. Papić, Kinetic study of salicylic acid photocatalytic degradation using sol-gel anatase thin film with enhanced long-term activity, *Reaction kinetics Mechanisms and Catalysis*, 120 (1) (2017) 385-401.
269. R. Marotta, I.D. Somma, D. Sapisano, R. Andreozzi, V. Caprio, Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in water by TiO₂/Cu(II)/UV solar system, *Chemical Engineering Journal*, 172 (2011) 243-249.
270. K. Young, J. In-Liang, Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Research*, 35 (2001) 135-142.

Kratice

| | |
|---|---|
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1,2,3,6,7,8-Heksaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin |
| 2,3,7,8-TCDD | 2,3,7,8-tetraklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin |
| 2,3-DHBA | 2,3-dihidroksid benzojeva kiselina |
| 2,4,5-TCF | 2,4,5-triklorfenol |
| 2,4-DCF | 2,4-diklorfenol |
| 2,4-DNF | 2,4-dinitrofenol |
| 2,5-DHBA | 2,5-dihidroksid benzojeva kiselina |
| 2-CF | 2-klorfenol |
| 4-CF | 4-klorfenol |
| 4-NF | 4-nitrofenol |
| A | molekula elektronakceptora |
| <i>a</i> | parametar geometrijskog dizajna za idealno centriranu lampu (m) |
| AO10 | C.I. Acid Orange 10 |
| AO12 | C.I. Acid Orange 12 |
| AO8 | C.I. Acid Orange 8 |
| AOPs | advanced Oxidation Processes (eng. <i>napredni oksidacijski procesi</i>) |
| BPK ₅ | biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana (mgO ₂ dm ⁻³) |
| <i>c</i> | brzina svjetla (m s ⁻¹) |
| <i>C</i> _{2,3-DHBA} | množinska koncentracija 2,3-DHBA u reakcijskoj otopini u vremenu (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{2,3-DHBA,model,t} | koncentracija 2,3-DHBA određena modelom u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{2,3-DHBA,exp,t} | koncentracija 2,3-DHBA određena eksperimentom u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{2,5-DHBA} | množinska koncentracija 2,5-DHBA u reakcijskoj otopini u vremenu (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{2,5-DHBA,model,t} | koncentracija 2,5-DHBA određena modelom u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{2,5-DHBA,exp,t} | koncentracija 2,5-DHBA određena u eksperimentu u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{4NF} | koncentracija 4-nitrofenola u vremenu (mol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{4NF0} | početna koncentracija 4-nitrofenola (mol dm ⁻³) |
| CB | vodljiva vrpca |
| <i>C</i> _{BFA} | koncentracija BFA tijekom fotokatalitičke razgradnje (mol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{BFA0} | početna koncentracija BFA (mol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{exp,t} | koncentracija određena u eksperimentu u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{FeCl₃ × 6 H₂O} | molarna koncentracija FeCl ₃ × 6 H ₂ O, (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{<i>i</i>} | koncentracija komponente <i>i</i> u vremenu (mol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _M | koncentracija organske tvari u vremenu (mol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{M0} | početna koncentracija organske tvari (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{model,t} | koncentracija određena modelom u određenom u vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{oc} | množinska koncentracija organskih nusprodukata u vremenu |
| <i>C</i> _{oc,model,t} | koncentracija ostalih nusprodukata određena modelom u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |
| <i>C</i> _{oc,exp,t} | koncentracija ostalih nusprodukata određena eksperimentom u određenom vremenu <i>t</i> , (mmol dm ⁻³) |

| | |
|------------------|---|
| c_{sa} | koncentracija salicilne kiseline (mmol dm^{-3}) |
| $c_{sa,0}$ | početna koncentracija salicilne kiseline (mmol dm^{-3}) |
| $c_{sa,model,t}$ | koncentracija salicilne kiseline određena modelom u određenom vremenu t , (mmol dm^{-3}) |
| $c_{sa,exp,t}$ | koncentracija salicilne kiseline određena eksperimentom u određenom vremenu t , (mmol dm^{-3}) |
| $c_{ukupni,c}$ | množinska koncentracija ugljika izmjerena u reakcijskoj otopi u vremenu (mmol dm^{-3}) |
| D | molekula elektrondonora |
| E | energija električnog polja |
| e^- | elektron |
| E_a | energija aktivacije (kJ mol^{-1}) |
| e_a | usredotočenu volumetrijsku apsorpciju fotona (W m^{-3}) |
| E_a | energija aktivacije (kJ mol^{-1}) |
| EDTA | etilendiaminatetraoctena kiselina |
| EDS | analiza energetski disperzivnom spektroskopijom (eng. energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS) |
| E_g | energija zabranjene zone (eV) |
| E_m | energija čestice (J) |
| E_p | energija električnog zračenja (J) |
| FTIR | infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom |
| H | energija magnetskog polja |
| h | Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) |
| H | visina reaktora (m) |
| h^+ | fotogenerirana šupljina |
| HAp | hidroksiapatit |
| HPLC | tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti |
| HRTEM | transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije |
| I_0 | Intenzitet zračenja lampe (W m^{-2}) |
| m_{cat} | Intenzitet zračenja izmjeren na stijenci reaktora (W m^{-2}) |
| I_{tf} | ukupni fluks fotona koji pada na površinu imobiliziranog filma (W m^{-2}) |
| $I_{tf,z}$ | fluks fotona koji pada na površinu imobiliziranog filma uzduž visine reaktora (W m^{-2}) |
| I_{TiO_2} | Intenzitet zračenja izmjeren na stijenci reaktora s imobiliziranim TiO_2 (W m^{-2}) |
| $k_{2,3-DHBA}$ | konstanta brzine razgradnje 2,3-DHBA u ostale organske nusprodukte ($\text{m}^{1.5} \text{ min}^{-1} \text{ W}^{-0.5}$) |
| $k_{2,5-DHBA}$ | konstanta brzine razgradnje 2,5-DHBA u ostale organske nusprodukte ($\text{m}^{1.5} \text{ min}^{-1} \text{ W}^{-0.5}$) |
| k_{4NF} | konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje 4NF ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) |
| K_{4NF} | ravnotežna konstanta 4-nitrofenola ($\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$) |
| k_{BFA} | konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje BFA (s^{-1}) |
| k_f | konstanta fotolize (s^{-1}) |
| $k_{f,R1}$ | konstantom brzine fotolitičke reakcije za reaktor R1 (min^{-1}) |
| $k'_{f,R2}$ | konstanta korigirane brzine fotolitičke reakcije (min^{-1}) |
| K_l | ravnotežna adsorpcijska konstanta ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| K_{li} | ravnotežna adsorpcijska konstanta komponente i ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| K_{O_2} | ravnotežna adsorpcijska konstanta za O_2 ($\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$) |

| | |
|------------------|---|
| k_{obs} | promatrana konstanta brzine kemijske reakcije (s^{-1}) |
| k_{oc} | konstanta brzine razgradnje ostalih organskih nusprodukata CO_2 i H_2O ($m^{1.5} min^{-1} W^{-0.5}$) |
| KPK | kemijska potrošnja kisika ($mgO_2 dm^{-3}$) |
| k_r | konstanta brzine kemijske reakcije razgradnje organske tvari (s^{-1}) |
| k_{R1} | konstanta brzine reakcije prvog reda za reaktor R1 (min^{-1}) |
| k'_{R2} | korrigirana konstanta brzine razgradnje za R2 reaktor (min^{-1}) |
| $k_{sa,1}$ | konstanta brzine razgradnje salicilne kiseline u 2,5-DHBA ($m^{1.5} min^{-1} W^{-0.5}$) |
| $k_{sa,2}$ | konstanta brzine razgradnje salicilne kiseline u 2,3-DHBA ($m^{1.5} min^{-1} W^{-0.5}$) |
| $k_{sa,3}$ | konstanta brzine razgradnje salicilne kiseline u ostale organske nusprodukte ($m^{1.5} min^{-1} W^{-0.5}$) |
| $k'_{\gamma,R1}$ | korrigirana konstanta brzine reakcije prvog reda ($dm^3 g^{-1} min^{-1}$) |
| L | duljina lampe (m) |
| $\log K_{ow}$ | logaritam koeficijenta razdjeljenja između n-oktanolu i vode |
| m | masa (kg) |
| M | molarna masa ($g mol^{-1}$) |
| m_{cat} | masa fotokatalizatora |
| M^{vib} | vibracijsko pobuđeno stanje |
| N | broj čestica |
| N_a | broj molova onečišćivala koji se nalazi adsorbiran na površini fotokatalizatora (mol) |
| N_f | broj molova koji se nalazi u tekućoj fazi (mol) |
| NTU_0 | mutnoća reakcijske smjese prije procesa separacije (NTU) |
| NTU_t | mutnoća reakcijske smjese u procesu separacije (NTU) |
| N_u | ukupni broj molova onečišćivala (mol) |
| OC | ostali organski nusprodukti |
| OCDD | oktaklordibenzo- <i>p</i> -dioksin |
| PCDD/Fs | poliklorirani dibenzo- <i>p</i> -dioksini i dibenzofurani (eng. Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs) |
| pH | negativni logaritam aktiviteta vodikovih iona |
| pK_a | negativni logaritam konstante ravnoteže |
| PM | poluvodič |
| P_{zc} | točka nultog naboja (eng. <i>point of zero charge</i> , P_{zc}) |
| q | viša energetska razina |
| q' | osnovna energetska razina |
| Q_λ | energija fotona za danu valnu duljinu (J) |
| R | opća plinska konstanta ($Pa m^3 K^{-1} mol^{-1}$) |
| R_r | polumjer reaktora (m) |
| R1 | anularni fotoreaktor |
| R2 | fotoreaktor s recirkulacijom |
| r_{4NF} | brzina razgradnje 4-NF ($mol dm^{-3} s^{-1}$) |
| r_{BFA} | brzina razgradnje bisfenola A ($mol dm^{-3} s^{-1}$) |
| R_L | polumjer lampe (m) |
| r_M | brzina kemijske reakcije organske tvari ($mol dm^{-3} s^{-1}$) |

| | |
|----------------------|--|
| S1 | sintetizirani fotokatalizator 1 |
| S2 | sintetizirani fotokatalizator 2 |
| S3 | sintetizirani fotokatalizator 3 |
| SA | salicilna kiselina |
| SEM-EDS | pretražna elektronska mikroskopija s energetsom disperzijskom spektroskopijom |
| St | staklena stijenka reaktora |
| Sun | Spektar simuliranog sunčevog zračenja |
| t | vrijeme (min) |
| T | temperatura (K) |
| TEM | transmisijska elektronska mikroskopija |
| TOC | ukupni organski ugljik |
| T_{zr} | propusnost zračenja (%) |
| U_{TiO_2-P25} | udio uklonjenog fotokatalizatora iz reakcijske smjese (%) |
| UV-A | ultraljubičasto A zračenje |
| UV-B | ultraljubičasto B zračenje |
| UV-C | ultraljubičasto C zračenje |
| V | ukupni volumen reaktora R2 (dm ³) |
| VB | valentna vrpca |
| Vis | spektar vidljivog elektromagnetskog zračenja |
| V_r | volumen samo ozračenog dijela fotoreaktora R2 (dm ³) |
| VUV | vakuum ultraljubičasto zračenje |
| XRD | rendgenska difrakcijska analiza |
| z | aksijalna koordinata u osi reaktora |
| β | koeficijent osvjetljenja |
| γ | masena koncentracija fotokatalizatora, g dm ⁻³ |
| γ_{HAP} | masena koncentracija fotokatalizatora imobiliziranog na nosaču Hap, g dm ⁻³ |
| $\gamma_{kitozan}$ | masena koncentracija kitozana, g dm ⁻³ |
| γ_{S2} | masena koncentracija S2 fotokatalizatora, g dm ⁻³ |
| γ_{S3} | masena koncentracija S3 fotokatalizatora, g dm ⁻³ |
| γ_{TiO_2-P25} | masena koncentracija TiO ₂ -P25 fotokatalizatora, g dm ⁻³ |
| $\gamma_{TiO_2/St}$ | masena koncentracija TiO ₂ imobiliziranog na stijenkama R1 fotoreaktora, g dm ⁻³ |
| δ_{TiO_2} | debljina imobiliziranog TiO ₂ sloja (m) |
| λ | valna duljina (nm) |
| ν | frekvencija elektromagnetskog zračenja (Hz) |
| μ | apsorpcijski koeficijent (m ⁻¹) |

Prilog

Tablica P.1. Prikaz elektromagnetskog spektra u rasponu valnih duljina koje su karakteristične u naprednim oksidacijskim tehnologijama:

| Raspon valnih duljina, nm | Domena zračenja | Valne duljine izvora zračenja, nm | Molarna energija fotona, kJ/mol | |
|---|-----------------|---|---|---|
| 100 do 200 | VUV | Ksenonska lampa | 172 | 695.5 |
| | | Niskotlačna živina lampa sa Suprasil kvarcom | 184.9 | 646.98 |
| | | | 194.2 | 616 |
| 200 do 280 | UV-C | Kripton klorid lampa | 222 | 538.86 |
| | | Srednjetlačna živina lampa s kvarcnim staklom | 248 | 482.37 |
| | | Niskotlačna živina lampa s kvarcnim staklom | 253.7 | 471.53 |
| | | | Srednjetlačna živina lampa s kvarcnim staklom | 265.2 |
| | | 265.4 | | 450.74 |
| | | 270 | | 443.06 |
| | | 275 | | 435.01 |
| | | 280 do 315 | UV-B | Srednjetlačna živina lampa s kvarcnim staklom |
| 289 | 413.93 | | | |
| 292 | 409.68 | | | |
| 296.7 | 403.19 | | | |
| 302.1 | 395.98 | | | |
| Ksenon klorid lampa | 308 | | | 388.4 |
| Srednjetlačna živina lampa s kvarcnim staklom | 312.6 | | | 382.68 |
| | 313.1 | | | 382.07 |
| 315 do 380 | UV-A | Srednjetlačna živina lampa s kvarcnim staklom | 334.1 | 358.06 |
| | | | 365 | 327.74 |
| | | | 366.3 | 326.58 |
| 380 do 780 | VIS | Srednjetlačna živina lampa s kvarcnim staklom | 391 | 305.95 |
| | | | 404.6 | 295.67 |
| | | | 407.8 | 293.35 |
| | | | 435.8 | 274.5 |
| | | | 492 | 243.14 |
| | | | 546.1 | 219.06 |
| | | | 577 | 207.33 |
| 579.1 | 206.57 | | | |

Rješenje modela

SA

$$\text{DSolve}\left[\{-sa'[t] == (ksa1 + ksa2 + ksa3) * (m + i)^{0.5} * sa[t]\}, sa[0] == sap\}, \{sa[t], t\}\right]$$

$$\left\{\left\{sa[t] \rightarrow 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap\right\}\right\}$$

In[24]= Simplify[sa[t] → 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap]

Out[24]= sa[t] → 1. e^{-1. (1. ksa1 + 1. ksa2 + 1. ksa3) (i m)^{0.5} t} sap

2,5-DHBA

In[25]= DSolve[{dhba25'[t] == (ksa1 * sa - k25dhba * dhba25[t]) * (m + i)^{0.5}, dhba25[0] == dhba25p}, {dhba25[t], t}]

Out[25]= {{dhba25[t] → $\frac{1. e^{-1. k25dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k25dhba (i m)^{0.5} t}) ksa1 sa}{k25dhba}$ }}

Izraz se može pojednostavniti ako je dhba25p jednak 0 u t= 0 min

In[26]= dhba25p = 0

Out[26]= 0

In[27]= Simplify[$\left\{\frac{1. e^{-1. k25dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k25dhba (i m)^{0.5} t}) ksa1 sa}{k25dhba}\right\}$]

Out[27]= $\left\{\frac{(1. - 1. e^{-1. k25dhba (i m)^{0.5} t}) ksa1 sa}{k25dhba}\right\}$

2,3-DHBA

Izraz se može pojednostavniti ako je dhba23p jednak 0 u t= 0 min

In[28]= DSolve[{dhba23'[t] == (ksa2 * sa - k23dhba * dhba23[t]) * (m + i)^{0.5}, dhba23[0] == dhba23p}, {dhba23[t], t}]

Out[28]= {{dhba23[t] → $\frac{1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 sa}{k23dhba}$ }}

In[29]= dhba23p = 0

Out[29]= 0

In[30]= Simplify[dhba23[t] → $\frac{1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 sa}{k23dhba}$]

Out[30]= dhba23[t] → $\frac{(1. - 1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 sa}{k23dhba}$

OC

In[31]= DSolve[{co'[t] == (ksa3 * sa + k25dhba * dhba25 + k3dhba * dhba23 - koc * co[t]) * (m + i)^{0.5}, co[0] == cop}, {co[t], t}]

Out[31]= {{co[t] → $\frac{1}{koc} 1. e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} (-1. dhba25 k25dhba + 1. dhba25 e^{1. koc (i m)^{0.5} t} k25dhba - 1. dhba23 k3dhba + 1. dhba23 e^{1. koc (i m)^{0.5} t} k3dhba - 1. ksa3 sa + 1. e^{1. koc (i m)^{0.5} t} ksa3 sa)}$ }}

In[32]= cop = 0

Out[32]= 0

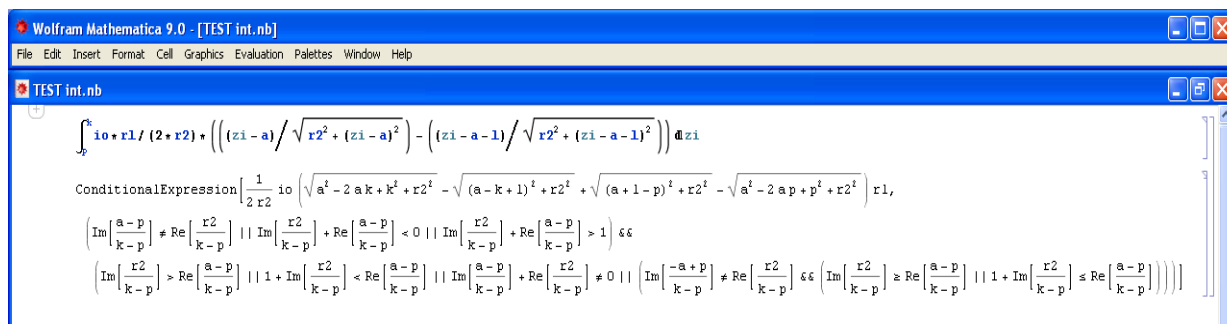
In[33]= Simplify[

$$\left\{\frac{1}{koc} 1. e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} \left(-1. dhba25 k25dhba + 1. dhba25 e^{1. koc (i m)^{0.5} t} k25dhba - 1. dhba23 k3dhba + 1. dhba23 e^{1. koc (i m)^{0.5} t} k3dhba - 1. ksa3 sa + 1. e^{1. koc (i m)^{0.5} t} ksa3 sa\right)\right\}$$

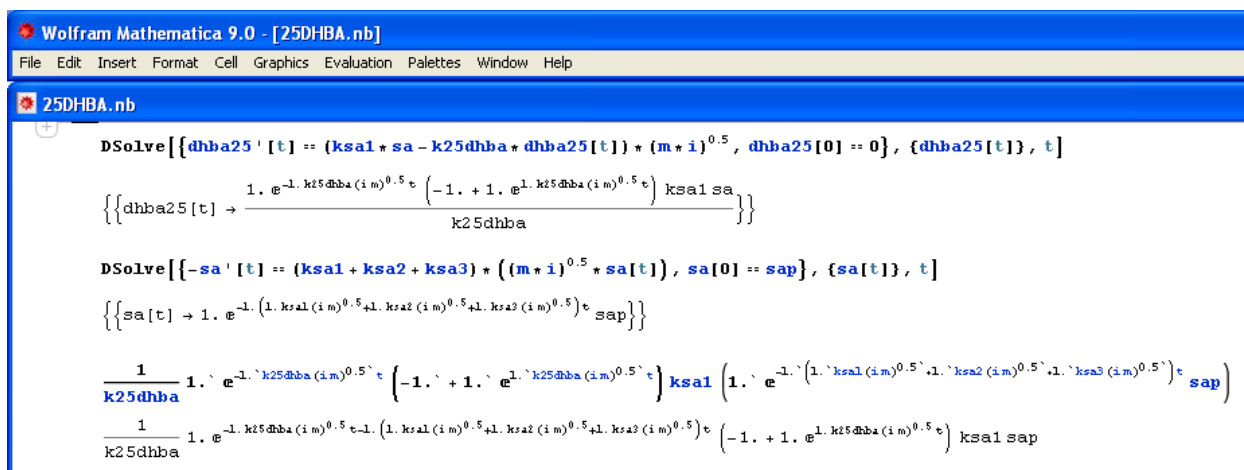
Out[33]= co[t] → $\frac{e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. koc (i m)^{0.5} t}) (dhba25 k25dhba + dhba23 k3dhba + ksa3 sa)}{koc}$

Slika P.1. Prikazuje rješenje diferencijalnih jednadžbi matematičkog modela za anularni fotoreaktor R1 u programu *WolframMathematica*. Rješenja diferencijalnih jednadžbi odnose se za matematičke modele koji opisuju razgradnju salicilnu kiselinu (SA), 2,3-dihidroksibenzojevu kiselinu (2,3-DHBA), 2,5-dihidroksibenzojevu kiselinu (2,5-DHBA) i ostale nusproduke (OC). Koncentracija SA u vremenu *t* (sa[t]), koncentracija, SA (sa), Koncentracija 2,5-DHBA u vremenu *t* (dhba25 [t]), koncentracija 2,5-

DHBA (dhba25), Koncentracija 2,3-DHBA u vremenu t (dhba23 [t]), koncentracija 2,3-DHBA (dhba23), Koncentracija ostalih nusprodukata u vremenu t (oc[t]), koncentracija ostalih nusprodukata (oc), konstanta brzine razgradnje SA u 2,5-DHBA (ksa1), konstanta brzine razgradnje SA u 2,3-DHBA (ksa2), konstanta brzine razgradnje SA u ostale nusprodukte (ksa3), početna koncentracija SA (sap), konstanta razgradnje 2,5-DHBA na ostale nusprodukte (k25dhba), razgradnje 2,3-DHBA na ostale nusprodukte (k23dhba), konstanta brzine razgradnje ostalih nusprodukata (koc), apsorpcijski koeficijent (m), fluks upadnog zračenja (i)



Slika P.2. Prikazuje rješenje graničnog integrala za model emisije zračenja (ESSD). Intenzitet zračenja lampe (io), radijus lampe (r1), radijus reaktora (r2), z koordinata u osi reaktora (zi), udaljenost od dna reaktora do donjeg kraja lampe (a), visina lampe (l), početak integrala z=0 (p), kraj integrala z=1 (k)



Slika P.3. Prikazuje rješenje matematičkog modela koji opisuje razgradnju 2,5-DHBA u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO₂ uz UV-A zračenje. Koncentracija 2,5-dhba u vremenu t (dhba25[t]), konstanta brzine razgradnje SA u 2,5-DHBA (ksa1), konstanta brzine razgradnje SA u 2,3-DHBA (ksa2), konstanta brzine razgradnje SA u ostale nusprodukte (ksa3), koncentracija SA u vremenu t (sa), početna koncentracija SA (sap), konstanta razgradnje 2,5-DHBA na ostale nusprodukte (k25dhba), apsorpcijski koeficijent (m), fluks upadnog zračenja (i)


```

Wolfram Mathematica 9.0 - [23DHBA.nb]
File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

23DHBA.nb

DSolve[{dhba23'[t] == (ksa2*sa - k23dhba*dhba23[t])*(m+i)^0.5, dhba23[0] == 0}, {dhba23[t], t}
{{dhba23[t] -> \frac{1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 sa}{k23dhba}}}

DSolve[{-sa'[t] == (ksa1 + ksa2 + ksa3)*(m+i)^0.5*sa[t], sa[0] == sap}, {sa[t], t}
{{sa[t] -> 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap}}

\frac{1}{k23dhba} 1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 \left( 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap \right)
\frac{1}{k23dhba} 1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 sap

```

Slika P.4. Prikazuje rješenje matematičkog modela koji opisuje razgradnju 2,3-DHBA u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO₂ uz UV-A zračenje. Koncentracija 2,3-dhba u vremenu *t* (dhba23[t]), konstanta brzine razgradnje SA u 2,5-DHBA (ksa1), konstanta brzine razgradnje SA u 2,3-DHBA (ksa2), konstanta brzine razgradnje SA u ostale nusprodukte (ksa3), koncentracija SA u vremenu *t* (sa), početna koncentracija SA (sap), konstanta razgradnje 2,3-DHBA na ostale nusprodukte (k23dhba), apsorpcijski koeficijent (m), fluks upadnog zračenja (i)

```

Wolfram Mathematica 9.0 - [Organski produkti.nb *]
File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

Organski produkti.nb *

DSolve[{co'[t] == (ksa3*sa + k25dhba*dhba25 + k3dhba*dhba23 - koc*co[t])*(m+i)^0.5, co[0] == 0}, {co[t], t}
{{co[t] -> \frac{1}{koc} 1. e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} (-1. dhba25 k25dhba + 1. dhba25 e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} k25dhba - 1. dhba23 k3dhba + 1. dhba23 e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} k3dhba - 1. ksa3 sa + 1. e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} ksa3 sa)}}

Simplify[
\frac{1}{koc} 1. e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} (-1. dhba25 k25dhba + 1. dhba25 e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} k25dhba - 1. dhba23 k3dhba + 1. dhba23 e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} k3dhba - 1. ksa3 sa + 1. e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} ksa3 sa)
e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. koc (i m)^{0.5} t}) (dhba25 k25dhba + dhba23 k3dhba + ksa3 sa)
koc

DSolve[{-sa'[t] == (ksa1 + ksa2 + ksa3)*(m+i)^0.5*sa[t], sa[0] == sap}, {sa[t], t}
{{sa[t] -> 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap}}

DSolve[{dhba25'[t] == (ksa1*sa - k25dhba*dhba25[t])*(m+i)^0.5, dhba25[0] == 0}, {dhba25[t], t}
{{dhba25[t] -> \frac{1. e^{-1. k25dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k25dhba (i m)^{0.5} t}) ksa1 sa}{k25dhba}}}

DSolve[{dhba23'[t] == (ksa2*sa - k23dhba*dhba23[t])*(m+i)^0.5, dhba23[0] == 0}, {dhba23[t], t}
{{dhba23[t] -> \frac{1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 sa}{k23dhba}}}

\frac{1}{koc} e^{-1. koc (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. koc (i m)^{0.5} t}) \left( \frac{1. e^{-1. k25dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k25dhba (i m)^{0.5} t}) ksa1 \left( 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap \right)}{k25dhba} + \frac{1. e^{-1. k23dhba (i m)^{0.5} t} (-1. + 1. e^{1. k23dhba (i m)^{0.5} t}) ksa2 \left( 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap \right)}{k23dhba} + ksa3 \left( 1. e^{-1. (1. ksa1 (i m)^{0.5} + 1. ksa2 (i m)^{0.5} + 1. ksa3 (i m)^{0.5}) t} sap \right) \right)

```

Slika P.5. Prikazuje rješenje matematičkog modela koji opisuje razgradnju ostalih nusprodukata u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO₂ uz UV-A zračenje. Koncentracija ostalih nusprodukata u vremenu *t* (oc[t]), konstanta brzine razgradnje SA u 2,5-DHBA (ksa1), konstanta brzine razgradnje SA u 2,3-DHBA (ksa2), konstanta brzine razgradnje SA u ostale nusprodukte (ksa3), koncentracija

SA u vremenu t (sa), početna koncentracija SA (sap), konstanta razgradnje 2,5-DHBA na ostale nusprodukte (k25dhba), razgradnje 2,3-DHBA na ostale nusprodukte (k23dhba), apsorpcijski koeficijent (m), fluks upadnog zračenja (i)

Tablica P.2. Prikaz razgradnje SA tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{\text{sa},0} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$. Vrijeme trajanja procesa razgradnje (t , min), Eksperimentalno određena koncentracija SA ($c_{\text{sa,exp,t}}$, mmol dm^{-3}), koncentracija procijenjena modelom ($c_{\text{sa,model,t}}$, mmol dm^{-3}), koeficijent korelacije (RSQ), suma svih kvadratnih odstupanja (SS)

| SA | | | | |
|-----------|----------------------------|------------------------------|---|---------|
| t , min | $c_{\text{sa,exp,t}}$, mM | $c_{\text{sa,model,t}}$, mM | $(c_{\text{sa,exp,t}} - c_{\text{sa,model,t}})^2$, mM^2 | |
| 0 | 0,20 | 0,20 | 0,0E+00 | |
| 18 | 0,18 | 0,19 | 3,4E-05 | |
| 33 | 0,18 | 0,18 | 5,6E-05 | |
| 62 | 0,17 | 0,17 | 1,8E-06 | |
| 94 | 0,16 | 0,16 | 1,7E-07 | |
| 125 | 0,15 | 0,14 | 7,1E-05 | |
| 185 | 0,13 | 0,12 | 5,4E-05 | RSQ |
| 303 | 0,09 | 0,09 | 1,7E-05 | 0,991 |
| 424 | 0,07 | 0,07 | 4,5E-05 | |
| 600 | 0,03 | 0,04 | 1,0E-04 | |
| 845 | 0,01 | 0,02 | 1,8E-04 | SS |
| 1445 | 0,00 | 0,00 | 2,0E-05 | 0,00058 |

Tablica P.3. Prikaz razgradnje 2,5-DHBA tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{\text{sa},0} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$. Vrijeme trajanja procesa razgradnje (t , min), Eksperimentalno određena koncentracija 2,5-DHBA ($c_{2,5\text{-DHBA,exp,t}}$, mmol dm^{-3}), koncentracija procijenjena modelom ($c_{2,5\text{-DHBA,model,t}}$, mmol dm^{-3}), koeficijent korelacije (RSQ), suma svih kvadratnih odstupanja (SS)

| 2,5-DHBA | | | | | |
|-----------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|---------|
| t , min | $c_{2,5\text{-DHBA,exp,t}}$, mM | $c_{\text{sa,model,t}}$, mM | $c_{2,5\text{-DHBA,model,t}}$, mM | $(c_{2,5\text{-DHBA,exp,t}} - c_{2,5\text{-DHBA,model,t}})^2$, mM^2 | |
| 0 | 0,000 | 0,20 | 0,000 | 0,0E+00 | |
| 16 | 0,007 | 0,19 | 0,006 | 1,3E-06 | |
| 26 | 0,010 | 0,19 | 0,009 | 1,3E-06 | |
| 38 | 0,013 | 0,18 | 0,012 | 4,3E-07 | |
| 68 | 0,021 | 0,17 | 0,020 | 1,3E-06 | |
| 96 | 0,028 | 0,16 | 0,025 | 8,3E-06 | |
| 129 | 0,031 | 0,14 | 0,030 | 1,8E-06 | |
| 192 | 0,032 | 0,12 | 0,034 | 6,2E-06 | RSQ |
| 316 | 0,037 | 0,09 | 0,035 | 3,5E-06 | 0,9756 |
| 443 | 0,037 | 0,06 | 0,030 | 4,6E-05 | |
| 631 | 0,024 | 0,04 | 0,022 | 5,1E-06 | |
| 881 | 0,016 | 0,02 | 0,012 | 1,3E-05 | |
| 1505 | 0,002 | 0,00 | 0,003 | 2,6E-07 | SS |
| 1880 | 0,000 | 0,00 | 0,001 | 9,5E-07 | 9,0E-05 |

Tablica P.4. Prikaz razgradnje 2,3-DHBA tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO₂ uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{sa,0} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$. Vrijeme trajanja procesa razgradnje (t , min), Eksperimentalno određena koncentracija 2,3-DHBA ($c_{2,3\text{-DHBA,exp,t}}$, mmol dm⁻³), koncentracija procijenjena modelom ($c_{2,3\text{-DHBA,model,t}}$, mmol dm⁻³), modelom procijenjena koncentracija SA u vremenu t (c_{sa} , mmol dm⁻³), koeficijent korelacije (RSQ), suma svih kvadratnih odstupanja (SS)

| 2,3-DHBA | | | | | |
|-----------|----------------------------------|-----------------------|------------------------------------|---|---------|
| t , min | $c_{2,3\text{-DHBA,exp,t}}$, mM | $c_{sa,model,t}$, mM | $c_{2,3\text{-DHBA,model,t}}$, mM | $(c_{2,3\text{-DHBA,exp,t}} - c_{2,3\text{-DHBA,model,t}})^2$, mM ² | |
| 0 | 0,0000 | 0,20 | 0,0000 | 0,0E+00 | |
| 13 | 0,0021 | 0,19 | 0,0021 | 6,0E-09 | |
| 22 | 0,0041 | 0,19 | 0,0035 | 3,9E-07 | |
| 31 | 0,0061 | 0,18 | 0,0047 | 2,0E-06 | |
| 63 | 0,0100 | 0,17 | 0,0082 | 3,2E-06 | |
| 92 | 0,0140 | 0,16 | 0,0107 | 1,1E-05 | |
| 123 | 0,0140 | 0,14 | 0,0127 | 1,7E-06 | |
| 182 | 0,0160 | 0,12 | 0,0149 | 1,1E-06 | |
| 300 | 0,0175 | 0,09 | 0,0156 | 3,7E-06 | RSQ |
| 424 | 0,0140 | 0,07 | 0,0138 | 7,3E-08 | 0,9681 |
| 601 | 0,0120 | 0,04 | 0,0101 | 3,4E-06 | |
| 838 | 0,0041 | 0,02 | 0,0060 | 3,8E-06 | |
| 1437 | 0,0000 | 0,00 | 0,0014 | 1,8E-06 | SS |
| 1880 | 0,0000 | 0,00 | 0,0004 | 1,8E-07 | 3,2E-05 |

Tablica P.5. Prikaz razgradnje ostalih nusprodukata tijekom vremena u fotoreaktoru R1 s imobiliziranim TiO₂ uz UV-A zračenje. Uvjeti procesa su: $c_{sa,0} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3 i $\gamma_{\text{TiO}_2/\text{St}} = 0,048 \text{ g dm}^{-3}$. Vrijeme trajanja procesa razgradnje (t , min), eksperimentalno određena koncentracija OC ($c_{oc,exp,t}$, mmol dm⁻³), koncentracija procijenjena modelom ($c_{oc,model,t}$, mmol dm⁻³), modelom procijenjena koncentracija SA u vremenu t ($c_{sa,model,t}$, mmol dm⁻³), modelom procijenjena koncentracija 2,5-DHBA u vremenu t ($c_{2,5\text{-DHBA,model,t}}$, mmol dm⁻³), modelom procijenjena koncentracija 2,3-DHBA u vremenu t ($c_{2,3\text{-DHBA,model,t}}$, mmol dm⁻³), koeficijent korelacije (RSQ), suma svih kvadratnih odstupanja (SS)

| CO | | | | | | | |
|-----------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---|--------|
| t , min | $c_{oc,exp,t}$, mM | $c_{sa,model,t}$, mM | $c_{2,5\text{-DHBA,model,t}}$, mM | $c_{2,3\text{-DHBA,model,t}}$, mM | $c_{oc,model,t}$, mM | $(c_{oc,exp,t} - c_{oc,model,t})^2$, mM ² | |
| 0 | 0,000 | 0,20 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,0E+00 | |
| 63 | 0,000 | 0,17 | 0,019 | 0,008 | 0,003 | 1,2E-05 | |
| 95 | 0,006 | 0,16 | 0,025 | 0,011 | 0,008 | 5,1E-06 | |
| 121 | 0,022 | 0,15 | 0,029 | 0,013 | 0,013 | 8,3E-05 | |
| 182 | 0,039 | 0,12 | 0,034 | 0,015 | 0,026 | 1,8E-04 | |
| 305 | 0,045 | 0,09 | 0,035 | 0,016 | 0,053 | 5,6E-05 | RSQ |
| 424 | 0,076 | 0,07 | 0,031 | 0,014 | 0,074 | 3,7E-06 | 0,9702 |
| 604 | 0,095 | 0,04 | 0,023 | 0,010 | 0,094 | 1,4E-06 | |
| 843 | 0,108 | 0,02 | 0,014 | 0,006 | 0,101 | 5,3E-05 | |
| 1440 | 0,072 | 0,00 | 0,003 | 0,001 | 0,078 | 4,4E-05 | SS |
| 1800 | 0,066 | 0,00 | 0,001 | 0,001 | 0,061 | 2,6E-05 | 0,0005 |

