

# Fotokataliza u zaštiti okoliša i proizvodnji energije

---

Zadro, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:504450>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

KARLA ZADRO  
**FOTOKATALIZA U ZAŠTITI OKOLIŠA I PROIZVODNJI ENERGIJE**  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr.sc Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr.sc Vesna Tomašić

Izv. prof. dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Izv.prof. dr.sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na odabranoj temi, stručnim savjetima i vodstvu te na pomoći i susretljivosti tokom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima, obitelji i prijateljima na motivaciji, strpljenju i podršci koju su mi ukazali ovih godina.*

## SAŽETAK

Fotokatalitički procesi u posljednjim desetljećima imaju sve veću ulogu u zaštiti okoliša. Iako je fotokataliza relativno nova metoda i još uvijek je u razvoju, njen velik potencijal potiče znanstvenike na daljnja intenzivna istraživanja. Heterogena fotokataliza posebno je zanimljiva zbog brojnih prednosti vezanih uz primjenu u realnim sustavima. Cilj ovog rada bio je pregled osnovnih značajki fotokatalitičkih procesa koji imaju potencijalnu primjenu u zaštiti okoliša i proizvodnji energije.

U uvodnom dijelu rada objašnjeni su mehanizam i kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija te je opisan utjecaj različitih procesnih varijabli na ukupnu brzinu reakcije. Iako se u praksi još uvijek najviše primjenjuje  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizator, u radu su navedeni i drugi potencijalni fotokatalizatori. Osim kemijskog sastava fotokatalizatora, izuzetno je važna i izvedba fotokatalizatora odnosno njegov smještaj u fotoreaktoru, o čemu ovisi i ukupna učinkovitost fotokatalitičkog procesa. Zbog toga je u radu detaljno opisana imobilizacija fotokatalizatora na odgovarajući nosač primjenom sol-gel metode. Također je dan pregled fotokatalitičkih reaktora i navedene su njihove specifične značajke s obzirom na potencijalnu primjenu. Fotokataliza se najčešće primjenjuje za pročišćavanje voda i otpadnih voda te pročišćavanje zraka i obradu otpadnih plinova. Stoga su ta područja primjene detaljno opisana i analizirana na odabranim primjerima. Također je objašnjeno fotokatalitičko razdvajanje vode kao primjer primjene fotokatalize pri proizvodnji energije te druga područja primjene čije mogućnosti se još istražuju. U raspravi i perspektivnom dijelu prikazana su dosadašnja postignuća u istraživanju fotokatalitičkih procesa vezana uz povećanje ukupne učinkovitosti, a poseban naglasak dan je na dopiranje fotokatalizatora. Kao napredna vrsta fotokatalizatora navedeni su nanokompozitni fotokatalitički materijali, namijenjeni razgradnji farmaceutika u otpadnim vodama. U završnom dijelu rada opisani su solarni fotoreaktori. U radu su analizirani i nedostaci fotokatalitičkih procesa koji otežavaju njihovu komercijalizaciju, primjerice relativno mala učinkovitost procesa u određenim uvjetima primjene koja je najčešće izazvana deaktivacijom fotokatalizatora, rekombinacijom parova elektron-šupljina i dr. čimbenicima.

Prema očekivanjima, daljnji razvoj i detaljna analiza fotokatalitičkih procesa u budućnosti će značajno utjecati na kvalitetu ljudskoga života i stanje okoliša.

**Ključne riječi:** heterogena fotokataliza, fotokatalizator, fotoreaktor, energija zabranjene zone, dopiranje, fotokatalitičko razdvajanje vode

## ABSTRACT

In the last few decades the role of photocatalysis in environment protection has grown significantly. Although photocatalysis is a relatively new method and still developing, its great potential encourages scientists to intensively research it. Heterogeneous photocatalysis is especially interesting, due to many advantages for application in real systems. Aim of this work is to review basic features of photocatalytic processes with potential application in environment protection and energy production.

Introduction part of this work explains mechanism and kinetics of heterogeneous photocatalysis, as well as the impact of different variables of process on total reaction speed. Even though  $\text{TiO}_2$  photocatalyst still has the biggest usage in industry, there are also other potential photocatalysts named in this work. Besides chemical composition of photocatalyst that impacts the effectiveness of process significantly, photocatalyst design and its position in photoreactor are also very important. Therefore, the immobilization of photocatalyst on adequate support with the help of sol-gel method is described in detail in this work. The review of photocatalytic reactors and its specific features based on their potential application is also given in this work. Photocatalysis is most frequently used for purification of water and waste water, and also for air and waste gases purification, therefore these aspects are elaborated in detail and explained with examples. Photocatalytic water splitting is also explained as an example of application of photocatalysis for energy production. Besides these methods, there are also many more applications of photocatalysis that are still researched, shown in this work. Present achievements in the field of photocatalysis that increase effectiveness are discussed, while special accent is given on doping mechanism. As an advanced type of photocatalysts there are nanocomposites mentioned, purposed to degrade pharmaceutical medication in waste water. In the final part of work there are solar photoreactors described. Disadvantages of photocatalytic processes that complicate their commercial application are also discussed, for example low effectiveness rate, caused by deactivation of photocatalyst, recombination of electron-hole pairs and other factors.

It is expected that further development and a detailed analysis of photocatalysis will have a significant impact on life quality and environment condition.

**Key words:** heterogeneous photocatalysis, photocatalyst, photoreactor, band gap, doping mechanism, photocatalytic water splitting

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD.....   | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO.....  | 3  |
| 2.1 TEORIJSKE OSNOVE FOTOKATALIZE .....  | 3  |
| 2.2 MEHANIZAM I KINETIKA HETEROGENE FOTOKATALIZE.....                          | 3  |
| 2.2.1 MEHANIZAM FOTOKATALIZE .....   | 3  |
| 2.2.2. KINETIKA FOTOKATALIZE .....   | 6  |
| 2.3 UTJECAJ PROCESNIH VARIJABLI NA KINETIKU HETEROGENE FOTOKATALIZE.....       | 9  |
| 2.3.1 ZNAČAJKE REAKTANTA I NJIHOVA POČETNA KONCENTRACIJA.....                  | 9  |
| 2.3.2 KATALIZATOR I NAČIN NJEGOVE IZVEDBE .....                                | 10 |
| 2.3.3 RELATIVNA VLAŽNOST .....   | 11 |
| 2.3.4 KONCENTRACIJA KISIKA .....   | 12 |
| 2.3.5 INTENZITET I VRSTA ZRAČENJA.....   | 12 |
| 2.3.6 TEMPERATURA.....   | 14 |
| 2.4. PREGLED FOTOKATALIZATORA S OBZIROM NA KEMIJSKI SASTAV I NAČIN IZVEDBE ... | 14 |
| 2.5 UOBIČAJENE IZVEDBE FOTOKATALITIČKIH REAKTORA .....                         | 18 |
| 2.5.1 CIJEVNI REAKTORI .....   | 18 |
| 2.5.2 MONOLITNI CIJEVNI REAKTOR.....   | 19 |
| 2.5.3 REAKTOR S FLUIDIZIRANIM SLOJEM FOTOKATALIZATORA .....                    | 20 |
| 2.5.4 ANULARNI REAKTOR .....   | 21 |
| 2.5.5 PLOČASTI REAKTORI.....   | 22 |
| 2.6 PRIMJENA FOTOKATALIZE .....  | 23 |
| 2.6.1 PROČIŠĆAVANJE VODA I OTPADNIH VODA .....                                 | 23 |
| 2.6.3 PRIMJENA FOTOKATALIZE ZA PROIZVODNJU ENERGIJE.....                       | 29 |
| 2.6.4 OSTALA PODRUČJA PRIMJENE .....   | 32 |
| 3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO .....   | 35 |
| 3.1 DOSTIGNUĆA I IZAZOVI U PODRUČJU FOTOKATALIZE.....                          | 35 |
| 3.1.1 MODIFIKACIJA POSTOJEĆIH FOTOKATALIZATORA DOPIRANJEM.....                 | 36 |
| 3.1.2 NOVI FOTOKATALIZATORI.....   | 39 |
| 3.1.3 SOLARNI FOTOREAKTORI ZA OBRADU VODA I OTPADNIH VODA .....                | 40 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 4. ZAKLJUČAK .....                 | 43 |
| 5. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA..... | 44 |
| 6. LITERATURA .....                | 45 |
| 7. ŽIVOTOPIS .....                 | 49 |

## 1. UVOD

Posljednih nekoliko desetljeća štetan utjecaj čovjeka na okoliš naglo se povećao te i dalje raste iz dana u dan. Neki od razloga su porast broja stanovnika, razvoj industrije i tehnološki napredak. Broj onečišćujućih tvari koje se ispuštaju u okoliš svakodnevno raste. Znanstvenici su postali svjesni posljedica koje bi trend rasta onečišćenja okoliša mogao prouzročiti, a neke od posljedica već su prisutne (npr. nastajanje troposferskog ozona, smanjenje koncentracije stratosferskog ozona, globalno zatopljenje i klimatske promjene). Zbog toga je zaštita okoliša danas jedan od najvažnijih zadataka čovječanstva. Najispravniji način je sprječavanje nastanka onečišćenja već na izvoru, ali u nekim slučajevima to nije moguće pa se razvijaju različite tehnologije kojima se onečišćenje nastoji otkloniti ili barem smanjiti. Razvijene tehnologije moraju biti ekološki prihvatljive i ekonomične, posebno kako bi se omogućila njihova komercijalna primjena.

U posljednje vrijeme sve češće se u cilju zaštite okoliša primjenjuju napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs) koji omogućuju brzu i učinkovitu razgradnju različitih onečišćivala, uglavnom uz nastanak neznatnih količina sekundarnog otpada. Ovi procesi zasnivaju se, između ostalog, na nastajanju hidroksilnih radikala, koji su jaki oksidansi, te zbog toga mogu razgraditi velik broj onečišćivala na manje štetne ili čak neutralne spojeve. Najzanimljivijim predstavnikom naprednih oksidacijskih metoda pokazala se fotokataliza koja je još uvijek nedovoljno istražena, ali s obzirom na interes koji pobuđuje može se očekivati da će u budućnosti imati sve veću ulogu u zaštiti okoliša.

Primjena fotokatalize najznačajnija je u obradi voda i otpadnih voda, a sve veću ulogu dobiva i u pročišćavanju zraka i otpadnih plinova. U novije vrijeme sve više se razmatra mogućnost primjene fotokatalize u proizvodnji energije, a proces fotokatalitičkog razdvajanja vode kojim se proizvodi vodik, koji se smatra gorivom budućnosti, pobuđuje pozornost znanstvenika iz različitih znanstvenih područja. Najčešće korišteni fotokatalizator je  $\text{TiO}_2$  zbog njegovih povoljnih svojstava, ali usprkos tome znanstvenici su i dalje u potrazi za novim fotokatalizatorima koji će omogućiti još veći stupanj učinkovitosti fotokatalitičkih procesa. Učinkovitost procesa također nastoje povećati naprednim izvedbama fotoreaktora i



katalizatora, zatim optimiranjem parametara pripreve fotokatalizatora (npr. dopiranjem, senzitivacijom, upotrebom sustava poluvodiča i drugim metodama. Povećanje učinkovitosti postojećih i razvoj novih fotokatalitičkih procesa omogućit će širu komercijalnu primjenu fotokatalize i još veći doprinos spomenutog procesa smanjenju onečišćenja i zaštiti okoliša.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 TEORIJSKE OSNOVE FOTOKATALIZE

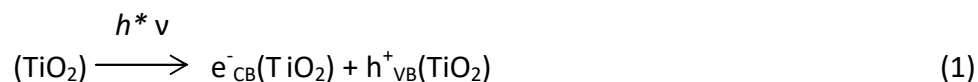
Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije, odnosno ubrzanje brzine reakcije potaknuto djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima koje se nazivaju fotokatalizatori [1]. Fotokataliza, tj. općenito kataliza, može se podijeliti na homogenu i heterogenu. Homogena fotokataliza je tip fotokatalize u kojoj su i reaktanti i fotokatalizatori u istoj fazi, tj. u istom agregatnom stanju. Heterogena fotokataliza je tip fotokatalize u kojoj je reaktant u jednoj fazi, a fotokatalizator u drugoj fazi. U ovom radu veći naglasak bit će dan na heterogenu fotokatalizu zbog češće primjene u praksi. Fotokataliza se najčešće provodi pomoću UV zračenja uz  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator jer je on reaktivan, kemijski i biološki stabilan te ima nisku toksičnost i cijenu pa će većina mehanizama i reakcija u ovom radu biti prikazana pomoću  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora.  $\text{TiO}_2$  je bijela tvar koja se nalazi u krutom agregatnom stanju te ne adsorbira u vidljivom dijelu spektra. U mraku je stabilan, a aktivan postaje kada je izložen UV zračenju valnih duljina većih od 390 nm [2].

### 2.2 MEHANIZAM I KINETIKA HETEROGENE FOTOKATALIZE

#### 2.2.1 MEHANIZAM FOTOKATALIZE

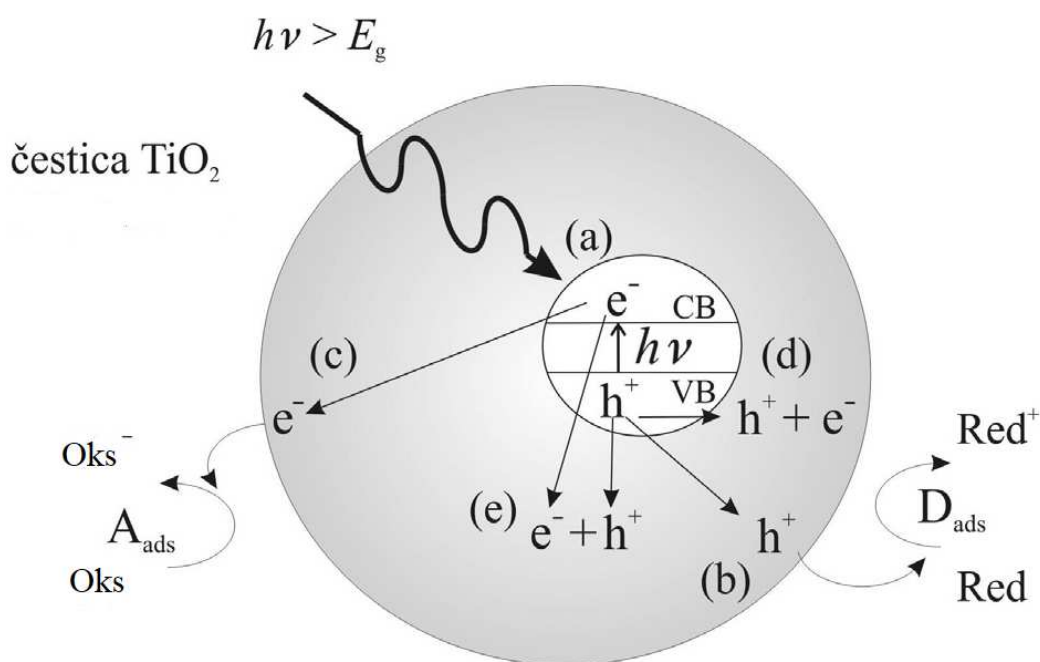
Fotokatalizatori su po prirodi poluvodiči, a njihovu elektronsku strukturu čine najviša popunjena valentna vrpca ( VB ) i najniža prazna vodljiva vrpca ( CB ). Te vrpce odvojene su područjem u kojem se ne nalaze energetske nivoe, a razlika u energiji između te dvije vrpce nazvana je energija zabranjene zone,  $E_g$ . Širina zabranjene zone može biti različita i o tome će ovisiti energija koja je potrebna da bi se elektroni iz valentne vrpce pobudili u vodljivu.

Kada se poluvodički materijal, tj. fotokatalizator  $\text{TiO}_2$ , obasja energijom fotona ( $h^* \nu$ ) jednakom ili većom od energije zabranjene zone, doći će do pobuđivanja elektrona  $e^-_{CB}$  iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina  $h^+_{VB}$ .



Čestica  $\text{TiO}_2$  može se ponašati kao elektron-donor ili elektron- akceptor, a može doći i do rekombinacije para elektron-šupljina uz oslobađanje apsorbirane energije u obliku topline [3].

Na slici 1 prikazana je shema fotokatalitičke reakcije na fotokatalizatoru  $\text{TiO}_2$ .

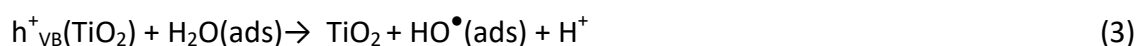
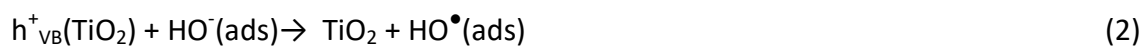


Slika 1. Glavni procesi u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ : (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice [prilagođeno prema referenci [1]]

Prvi korak je pobuđivanje elektrona energijom većom od energije zabranjene zone (slika 1a) pri čemu nastaje par elektron-šupljina ( $e^-_{\text{CB}} - h^+_{\text{VB}}$ ). Taj par može reagirati na različite načine; može se dogoditi prijenos naboja na čestice adsorbirane na površini poluvodiča i otopine ili

plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, a prijenos naboja na adsorbirane molekule odvija se konstantno, doći će do egzotermnog procesa, tj. heterogene fotokatalize. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore koji mogu biti voda ili kisik (slika 1c); dok šupljina može primiti elektron od molekule donora (voda) koja se oksidira (slika 1b). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako se adsorbirane molekule nalaze na površini poluvodiča, a vjerojatnost i brzina prijenosa naboja ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Osim prijenosa naboja, može doći i do rekombinacije para elektron-šupljina koja se može dogoditi na površini poluvodiča (slika 1d) i unutar poluvodiča (slika 1e).

U literaturi općenito možemo naći dva osnovna mehanizma provođenja fotokatalitičkih reakcija. Jedan se zasniva na izravnoj reakciji šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora s organskim spojevima, dok prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini [4]. Dva su načina nastajanja hidroksilnih radikala; reakcijom šupljine s hidroksilnim ionom na površini TiO<sub>2</sub> ili reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode.



Iako u literaturi možemo naći dva mehanizma fotokatalitičkih reakcija; prema mišljenju većine istraživača do fotokatalitičke reakcije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli). Druga tumačenja baziraju se na difundiranju hidroksilnih radikala u masu fluida gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli) [5].

### 2.2.2. KINETIKA FOTOKATALIZE

Kako bi se kinetika heterogene fotokatalitičke reakcije mogla ispravno proučavati potrebno je donijeti pretpostavke koje vrijede i za uobičajene reakcije s čvrstim katalizatorima, ali i one pretpostavke koje se odnose na posebnosti fotokatalitičkih sustava. Jedna od bitnijih je ona koja govori da se čvrsti katalizator, odnosno fotokatalizator, ne mijenja tokom reakcije. Također, pojava adsorpcije nužan je dio reakcijskog puta fotokatalitičke reakcije.

Istraživanjem kinetike takvih reakcija zapravo se nastoji odrediti reakcijsko područje, brzina reakcije na površini fotokatalizatora, te ukupna brzina te reakcije koja se odnosi na reakciju na površini fotokatalizatora uz odgovarajuće fizičke procese prijenosa. Čimbenici koji mogu utjecati na kinetiku reakcije su sljedeći: priroda reaktanata i medija(fluida) kroz koji se reaktant prenosi, temperatura, hidrodinamika, odnosno debljina graničnog sloja i sam način prijenosa kroz taj sloj [1]. Jedna od navedenih posebnosti heterogenog fotokatalitičkog sustava je i sama izvedba fotoreaktora koji mora imati izvor svjetlosti kako bi moglo doći do fotoaktivacije poluvodičkog katalizatora i kako bi mogli nastati parovi elektron-šupljina koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije.

Heterogenu fotokatalitičku reakciju možemo podijeliti u nekoliko koraka:

- 1) Prijenos reaktanta međufaznom difuzijom iz mase fluida do površine katalizatora
- 2) Adsorpcija UV zračenja na površini katalizatora; nastajanje parova elektron-šupljina
- 3) Adsorpcija reaktanta na aktivnom centru; pucanje međumolekulskih veza i nastajanje novih s aktivnim centrom na površini katalizatora
- 4) Sama reakcija na površini katalizatora( nastajanje prijelaznih kompleksa i konačnih produkata)
- 5) Desorpcija produkta s površine fotokatalizatora
- 6) Eventualno ponavljanje ciklusa katalizatora
- 7) Prijenos produkata međufaznom difuzijom s površine katalizatora u masu fluida [6].

Brzina katalitičke, odnosno fotokatalitičke reakcije, ovisi o brzini adsorpcije tvari na površini te o brzini reakcije između adsorbiranih molekula reaktanta. Brzina adsorpcije u većini je slučajeva mnogo veća od brzine reakcije na površini što rezultira postizanjem adsorpcijske

ravnoteže. Na osnovi te predodžbe, Hougen i Watson predložili su kinetički model uz sljedeće osnovne pretpostavke:

- a) brzina površinske reakcije proporcionalna je količini adsorbiranih reaktanata,
- b) površinske koncentracije mogu se izraziti parcijalnim tlakovima u fluidu poznavajući model adsorpcije (za katalitičko djelovanje bitan je jedino monosloj adsorbiranih reaktanata te se stoga u većini slučajeva pretpostavlja Langmuirov model).

Postigne li se adsorpcijska ravnoteža, veza između količine tvari na površini katalizatora i parcijalnog tlaka te tvari u fluidu, može se opisati sljedećim izrazom:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (4)$$

Reakcija nastajanja produkta P iz reaktanta A je najjednostavnija reakcija fotokatalitičke oksidacije:



Ako se pretpostavi da su se navedene molekule adsorbirale, brzina te reakcije proporcionalna je pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanta:

$$r_A = k'_A \cdot \theta_A \quad (6)$$

Udjeli adsorbiranih tvari, tj. reaktanta A i produkta P mogu se izraziti i pomoću parcijalnih tlakova u fluidu. Primjenjujući uz to Langmuirov model adsorpcije, dobiva se Hougen-Watsonov model:

$$r_A = \frac{k'_A \cdot K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_P \cdot p_P} \quad (7)$$

Veličine  $K_A$  i  $K_P$  iz prethodne jednadžbe su ravnotežne konstante adsorpcije i one su ovisne o temperaturi te ta ovisnost može biti veoma složena, ali uobičajeno se upotrebljava sljedeći izraz koji opisuje ovisnost ravnotežne konstante adsorpcije o temperaturi :

$$K_A = A^* e^{-\Delta H/RT} \quad (8)$$

Ravnotežna konstanta adsorpcije  $K$  može poprimiti različite vrijednosti, kako za reaktant tako i za produkt te će stoga Hougen-Watsonov model imati različite funkcijske oblike jer se onaj član koji je zanemariv ne pojavljuje u jednadžbi.

Parcijalni tlak komponenti može se izraziti i njihovim koncentracijama, uzimajući pritom u obzir jednadžbu stanja plina, pa se stoga u Hougen-Watsonovim modelima mogu upotrebljavati odgovarajuće koncentracije tvari u plinskoj fazi umjesto parcijalnih tlakova. Hougen-Watsonov model poprima svoj jednostavniji oblik u graničnom slučaju vrlo male konstante adsorpcije reaktanta, tj. kad je  $K_A p_A \ll 1$ . Tada on ima oblik modela za reakciju prvog reda:

$$r_A = k_A p_A = k_A c_A RT \quad (9)$$

gdje je  $k_A = k'_A K_A$ . U slučaju niske koncentracije reaktanta, kada je  $K_A p_A \ll 1 + K_p p_p$ , reakcija postaje reakcijom prvog reda, dok će pri visokim koncentracijama reaktanta, kada je  $K_A p_A \gg 1 + K_p p_p$ , reakcija biti nultog reda. Vrlo visoke koncentracije reaktanta uzrokuju potpunu zasićenost aktivnih katalitičkih mjesta reaktantom,  $\theta_A = 1$ , što znači da je brzina reakcije jednaka umnošku broja aktivnih katalitičkih mjesta i konstante brzine reakcije,  $k'_A$ .

Još jedna mogućnost je istovremeno postojanje više od jedne tvari koje treba fotokatalitički razgraditi, a te tvari mogu tijekom obrade tvoriti različite međuprodukte. Tada u najjednostavnijem slučaju dolazi do kompetitivne adsorpcije dvaju ili više komponenata na jednom aktivnom centru na površini katalizatora [1]. Taj slučaj može se opisati sljedećom jednadžbom:

$$r_A = \frac{k'_A K_A p_A}{(1 + K_A p_A + \sum I K_i p_i)} \quad (10)$$

## 2.3 UTJECAJ PROCESNIH VARIJABLI NA KINETIKU HETEROGENE FOTOKATALIZE

Brzina svake kemijske reakcije, pa tako i fotokatalitičke, ovisi o mnogim čimbenicima. Najvažniji od njih su značajke reaktanata te njihova početna koncentracija, katalizator i način njegove izvedbe, relativna vlažnost, koncentracija kisika, intenzitet i vrsta zračenja te temperatura. Najznačajniji utjecaj na brzinu i ukupnu učinkovitost fotokatalitičke reakcije ima vrsta poluvodičkog katalizatora [2].

### 2.3.1 ZNAČAJKE REAKTANTA I NJIHOVA POČETNA KONCENTRACIJA

Fotokataliza se uvelike koristi za razgradnju hlapljivih organskih spojeva. Iako postoje različite modelne molekule koje su predstavnici hlapljivih organskih spojeva, u ovom radu kao primjer će biti dan toluen jer se često primjenjuje u kemijskoj i petrokemijskoj industriji [7]. Osim toluena istraživani su i spojevi poput etilena, izopropanola, butana, acetona, trikloretilena, ugljikotetraklorida i dr. Dodatan problem koji postoji kod ovih spojeva je mogućnost nastanka brojnih međuprodukata pri fotokatalitičkoj oksidaciji, a neki od tih međuprodukata mogu biti čak opasniji od početnih molekula. Primjerice, pri fotokatalitičkoj oksidaciji toluena mogu nastati 74 različita spoja [1].

Fotokatalitički se mogu razgraditi oni organski spojevi koji imaju sposobnost ispravnog adsorbiranja na površinu katalizatora. To se odnosi na većinu organskih spojeva te zato postoji veliki interes za upotrebu fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša. Kako će se molekule, koje sadrže aromatski prsten, u fotokatalitičkom procesu razgraditi, ovisi o tome koju supstitucijsku skupinu imaju na jednom od ugljika aromatskog prstena. Primjerice, nitrofenol se jače adsorbira na površinu fotokatalizatora od fenola, te se u skladu s time brže i razgrađuje. Proučavajući razgradnju kloriranih aromatskih spojeva uočiti će se brža razgradnja monokloriranog fenola od di- ili triklorirane molekule. Općenito se može zaključiti da se na površinu fotokatalizatora jače adsorbiraju molekule koje imaju skupinu koja odvlači elektrone, kao npr. nitrobenzen ili benzojeva kiselina, od molekula koje imaju skupinu koja donira elektrone [8]. U literaturi se također može naći podatak da se manje reaktivne molekule adsorbiraju brže, zbog čega u nekim slučajevima može doći do početne deaktivacije fotokatalizatora [9]. Međutim, te se molekule tokom reakcije oksidiraju i zatim



desorbiraju s površine fotokatalizatora. Postoji i povezanost između veličine molekule i broja aktivnih centara potrebnih za njihovu adsorpciju na površinu fotokatalizatora. Adsorpcija malih organskih molekula, kao što su etilen i acetilen, na rutilnom i anataznom obliku  $\text{TiO}_2$  – fotokatalizatora, događa se umetanjem tih molekula na slobodna mjesta na kojima su bila dva atoma kisika. One se umeću u obliku polariziranih kovalentnih veza između titanija i ugljika. Karboksilatni ioni se na fotokatalizator adsorbiraju pomoću veza s kisikovim atomima na pet mjesta koordiniranih oko atoma titanija [10].

Postoji općenito pravilo da se brzina razgradnje onečišćivala smanjuje povećanjem njegove ulazne koncentracije, što se može objasniti na nekoliko načina:

- a) Broj katalitički aktivnih mjesta na površini katalizatora je ograničen te se sva ta mjesta pri velikim koncentracijama popune. Zbog toga daljnje povećanje ulazne koncentracije ne utječe na konverziju [11].
- b) Postoji dinamička ravnoteža između nastajanja parova elektron-šupljina i njihove reakcije s organskom komponentom, a svaki od tih stupnjeva može biti najsporiji i kao takav ograničavati ukupnu brzinu. Kada su ulazne koncentracije male; kemijska reakcija s organskim spojem određuje ukupnu brzinu reakcije te zbog toga konverzija raste porastom koncentracije. No, kako koncentracije postaju sve veće, procesi nastajanja i migriranja parova elektron-šupljina postaju dominantni te oni određuju ukupnu brzinu reakcije zbog čega dolazi do smanjenja konverzije ili ona može ostati konstantna [12].
- c) Međuprodukti, koji nastaju tijekom fotokatalitičke reakcije, mogu se adsorbirati na površini fotokatalizatora i zauzeti aktivne centre potrebne za adsorpciju reaktanta [12].

### **2.3.2 KATALIZATOR I NAČIN NJEGOVE IZVEDBE**

Upotrebom veće količine katalizatora povećava se i brzina fotorazgradnje jer je veća i aktivna površina na koju se molekule mogu adsorbirati. Kada se fotokatalizator nanosi na čvrstu podlogu kao imobilizirani sloj, postoji optimalna debljina tog sloja. Deblji slojevi su pogodni

za oksidaciju, ali povećanjem debljine katalitičkog sloja povećava se i otpor prijenosu tvari kroz katalizator, što pogoduje rekombinaciji. Fotokatalitički materijal se na porozni supstrat ili vlaknastu strukturu (izrađenu od oksida, polimera ili metala) nanosi metodom impregnacije. Debljina takvog sloja je vrlo mala, ali s vremenom dolazi do oštećenja katalitičkog sloja i lošeg prijanjanja. Najčešće se pripremaju filmovi  $\text{TiO}_2$  koji se nanose na odgovarajuće supstrate pomoću prekursora i uporabom sol-gel metode, a zatim slijedi naknadna toplinska obrada.

Postoji i fotokatalitička obrada zraka u reaktorima s fluidiziranim slojem katalizatora. Ako su čestice tog fotokatalizatora vrlo sitne obrada može biti otežana. Zbog toga se često fluidiziraju veće čestice na koje se nanosi sloj fotokatalizatora, no i u tom se slučaju mogu javiti problemi te može doći do habanja katalizatora. Taj se problem pokušava riješiti uporabom kompozitnih čestica koje se sastoje od smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  [1].

### **2.3.3 RELATIVNA VLAŽNOST**

Molekule vode dio su fotokatalitičkog procesa jer su kompetitivni adsorbensi i izvori hidroksilnih radikala te mogu nastati kao produkt reakcije. Iz navedenog se može zaključiti da relativna vlažnost značajno utječe na učinkovitost fotokatalitičkog procesa. Problemi nastaju u realnim sustavima za pročišćavanje zraka u kojima je teško utjecati na relativnu vlažnost. Tijekom fotokatalitičke reakcije hidroksilni radikali se troše te je potrebno osigurati njihovo obnavljanje. Ako se fotokatalitička reakcija odvija u uvjetima male relativne vlažnosti, postoji ravnoteža između adsorpcije vode na površini fotokatalizatora i potrošnje hidroksilnih radikala reakcijom. Kada se relativna vlažnost poveća, ravnoteža može biti poremećena jer će doći do kompetitivne adsorpcije molekula vode na aktivne centre na koje bi se trebali biti adsorbirani reaktanti.

Utjecaj relativne vlažnosti na ukupnu brzinu i učinkovitost fotokatalitičkih reakcija uvelike je proučavan, ali zaključci se jako razlikuju. Jedan od zaključaka je da vlaga djeluje kao promotor pri niskim koncentracijama hlapljivih organskih spojeva, a u području visokih

koncentracija inhibira fotokatalitičku reakciju. Stoga je vrlo bitno odrediti optimalnu vrijednost relativne vlažnosti [13].

Također, povećana relativna vlažnost pogoduje rekombinaciji parova elektron-šupljina koja smanjuje učinkovitost fotokatalitičke reakcije jer se smanjuje broj aktivnih centara [14].

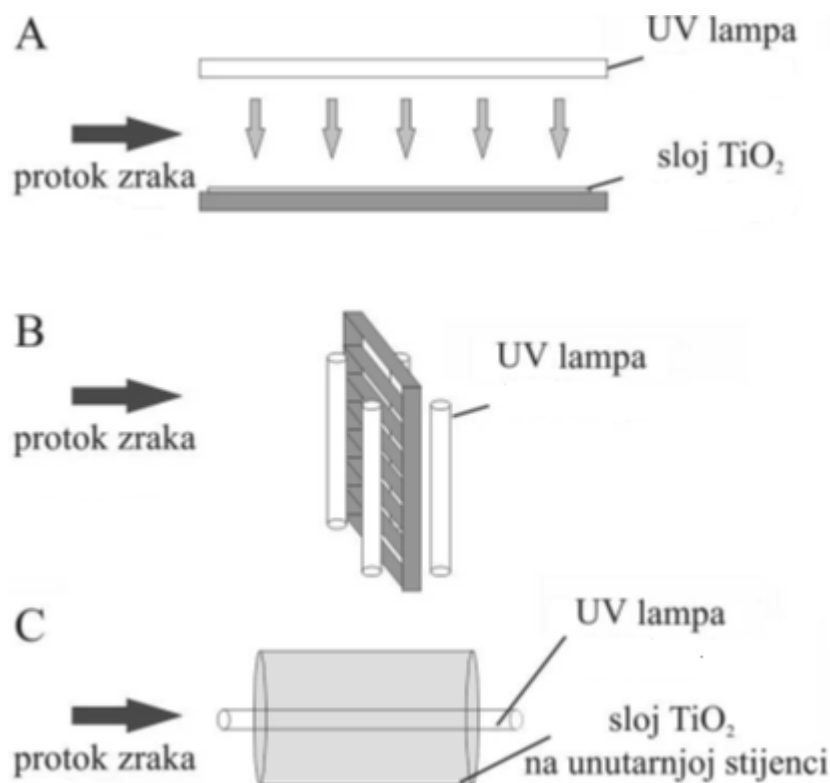
#### **2.3.4 KONCENTRACIJA KISIKA**

Povećanje koncentracije kisika smanjuje mogućnost nepoželjnih rekombinacija jer je molekula kisika jak elektrofil. Međutim, rad u području visokih koncentracija kisika može smanjiti ukupnu brzinu fotokatalitičke reakcije jer dolazi do hidroksiliranja površine fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$ . Hidroksiliranje površine inhibira adsorpciju reaktanta na aktivne centre fotokatalizatora. Reakcije fotokatalitičke razgradnje obično se provode pri standardnim uvjetima, pa je i koncentracija kisika obično konstantna [15].

#### **2.3.5 INTENZITET I VRSTA ZRAČENJA**

Apsorpcija UV-zračenja na površini  $\text{TiO}_2$  katalizatora značajno utječe na fotokatalitičku reakciju. Brzina razgradnje raste porastom intenziteta zračenja jer ima više fotona koji mogu pobuditi fotokatalizator, a priroda i vrsta zračenja ne utječu na mehanizam reakcije [2.] Iz toga se može zaključiti da širina zabranjene vrpce ne utječe na fotokatalitičku razgradnju, bitno je samo da valna duljina zračenja bude dovoljna za svjetlosnu pobudu, odnosno  $h \cdot \nu > E_g$ . Samo 5% sunčevog zračenja ima dovoljnu energiju za uspješnu fotoindukciju. Pri fotokatalitičkoj razgradnji dolazi do gubitaka svjetlosne energije transmisijom, refleksijom i pretvorbom u toplinsku.

Pri osvjetljavanju površine fotokatalizatora bitno je osigurati jednoliku osvjetljenost te stoga postoje različiti položaji lampe, ovisno o smještaju fotokatalizatora u reaktoru, koji su prikazani na slici 2. Za još bolju i homogeniju osvjetljenost može se upotrijebiti sustav od nekoliko paralelno postavljenih lampi ili koncentratora zračenja u obliku paraboličkih zrcala [16].



Slika 2. Shematski prikaz mogućih izvedbi fotokatalitičkih reaktora s obzirom na protok reakcijske smjese, položaj UV-lampe i smještaj fotokatalizatora: (a) Reaktor s ravnom pločom, (b) Sačasti monolitni tip reaktora, (c) Cijevni reaktor [prilagođeno prema referenci [1]].

Fotokatalitičke reakcije obzirom na intenzitet UV- zračenja mogu se podijeliti na dva načina rada. Prvi način je rad s intenzitetom do  $25 \text{ mWcm}^{-2}$ , a drugi na veće intenzitete. U prvom načinu rada parovi elektron-šupljina troše se uglavnom kemijskim reakcijama, a u drugom načinu rada dominantna je rekombinacija. Širina zabranjene zone poluvodičkih fotokatalizatora u rasponu je od 2,8 do 3,2 eV te je stoga najprikladnija valna duljina zračenja u UV- području. Obično se primjenjuju UV- lampe kontinuiranog zračenja s maksimumom valne duljine između 300 i 370 nm, ali mogu se primjenjivati i živine lampe koje emitiraju u području UV-C (200-800 nm) [1].

### 2.3.6 TEMPERATURA

Fotokatalitičke reakcije imaju malu energiju aktivacije, nekoliko  $\text{kJmol}^{-1}$ , u odnosu na uobičajene kemijske reakcije. Zbog toga temperatura nema znatan utjecaj na brzinu fotokatalitičke reakcije. Ona može eventualno utjecati na brzinu desorpcije međuprodukata i supstrata, jer je ona sporija pri nižim temperaturama.

### 2.4. PREGLED FOTOKATALIZATORA S OBZIROM NA KEMIJSKI SASTAV I NAČIN IZVEDBE

Općenito, svaki fotokatalizator trebao bi posjedovati sljedeća svojstva:

- 1) Fotoaktivnost,
- 2) Biološka i kemijska inertnost,
- 3) Stabilnost,
- 4) Senzitivitet na vidljivi i UV dio spektra,
- 5) Netoksičnost,
- 6) Prihvatljivost za okoliš,
- 7) Niska cijena.

Većinu ovih svojstava zadovoljava  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator koji je stoga i najšire upotrebljavan. Svoju primjenu nalazi u pročišćavanju zraka i otpadnih voda, te u solarnim energetske preobrazbama. Titanijev dioksid je bijeli prah koji se u prirodi može naći u tri alotropske modifikacije: tetragonskoj (minerali rutil i anatas) i romboedarskoj (mineral brukit). Anatazna modifikacija je najstabilnija i najaktivnija, pa se zbog toga najčešće upotrebljava. Anatazni mineral može se pretvoriti u rutilni zagrijavanjem na temperaturi iznad  $700^\circ\text{C}$ . Rutilni oblik ima određene prednosti nad anataznim, primjerice kod anataznog oblika pri valnim duljinama iznad 385 nm dolazi do pada aktivnosti. Treća alotropska modifikacija, brukit, nije fotokatalitički aktivna. Anatazni oblik ima energiju zabranjene zone  $E_g=3,23$  eV, a rutilni  $E_g=3,02$  eV, što znači da adsorbiraju elektromagnetsko zračenje u UV dijelu spektra. Komercijalni oblik  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora je Degussa P25 koja se sastoji od 25% rutilnog oblika i 75% anataznog oblika.

Iako je  $\text{TiO}_2$  najpogodniji poluvodič za fotokatalizu, znanstvenici su i dalje u potrazi za „savršenim“ fotokatalizatorom. Teoretski postoji mnogo poluvodiča koji bi potencijalno mogli biti fotokatalizatori, ali svaki od njih ima određeni nedostatak, koji ograničava širu komercijalnu primjenu, kao što je prikazano u tablici 1.

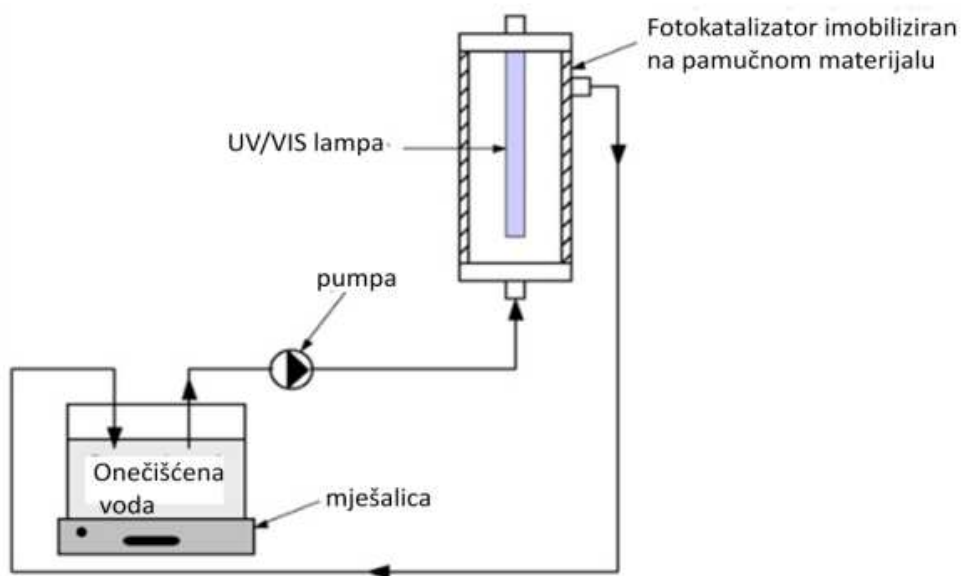
Tablica 1. *Nedostaci pojedinih poluvodiča kao potencijalnih fotokatalizatora* [3]

| FOTOKATALIZATOR         | NEDOSTATAK                                  |
|-------------------------|---|
| ZnO                     | Nestabilan u mnogim otopinama, fotokorozija |
| $\text{WO}_3$           | Niska fotokatalitička aktivnost             |
| CdS                     | Nestabilan, otrovan                         |
| PbS                     | Nestabilan, otrovan                         |
| Plemeniti metali        | Podložni deaktivaciji                       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Nepouzdana učinkovitost                     |

Gore navedeni nedostaci ne znače da se ovi poluvodiči ne koriste u svrhu fotokatalize, već da im se određena svojstva moraju poboljšati kombinacijom sa drugim poluvodičima, primjerice sa  $\text{TiO}_2$ , kako bi se postigla veća katalitička aktivnost ili stabilnost, to jest, kako bi bili pogodni za fotokatalitičke procese [17]. Neki od procesa kojima se to nastoji postići su dopiranje (o kojem će kasnije biti više riječi), povećanje aktivne površine, uparivanje više poluvodiča, povećanje apsorpcije fotona, pomicanje praga apsorpcije iz UV prema vidljivom dijelu spektra i dr.

Kada se govori o izvedbi fotokatalizatora, on se u fotokatalitičkim procesima može koristiti u suspenziji, imobiliziran na različite čvrste nosače ili u nekim slučajevima kao fluidiziran sloj. Fotokatalizator se u obliku suspenzije češće koristi u naprednim oksidacijskim procesima jer tada ima veliku površinu dostupnu za redoks reakcije. Veliki nedostatak ove izvedbe je potreba za naknadnim uklanjanjem fotokatalizatora iz mulja, tj. potreba za filtracijom koja je dugotrajan i skup proces [18]. Kako bi se to izbjeglo, fotokatalizator se najčešće imobilizira u tankim slojevima na različite nosače, kao što su  $\text{SiO}_2$ , staklo, polimeri, keramika, vlakna, aktivni ugljen itd. Veza fotokatalizatora i inertnog nosača mora biti dobra, jer se u industriji očekuje da se fotokatalizator može upotrijebiti za više ciklusa. Kemijska veza smatra se najboljim načinom za imobilizaciju fotokatalizatora na nosače te su zbog toga razvijene različite metode koje omogućuju dobru povezanost fotokatalizatora i nosača, a da mu se pritom ne smanjuje fotokatalitička aktivnost.

Jedan od primjera je imobilizacija fotokatalizatora na pamučni materijal. Imobilizirani su  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe-C-TiO}_2$  kako bi se mogla usporediti učinkovitost [19]. Reakcija razgradnje fenola provodi se u protočnom fotokatalitičkom reaktoru. Pamuk je pogodan nosač jer se može lako skinuti i zamijeniti u reaktoru, što znatno olakšava izvedbu procesa. Suspenzija  $\text{TiO}_2$  pripravljena je u vodenoj otopini natrijevog silikata ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), dok je fotokatalizator  $\text{Fe-C-TiO}_2$  pripremljen modifikacijom  $\text{TiO}_2$  i  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  u omjeru 10:1. Navedene homogene smjese nanese su na pamučni materijal pomoću četke i sustav je ostavljen na sušenju preko noći. Imobilizirani fotokatalizator umetnut je u reaktor. Prije fotokatalize ispran je višak fotokatalizatora sa pamučnog materijala prolaskom vode kroz reaktor, tako da je na pamučnom materijalu ostao samo tanki sloj fotokatalizatora. Na slici 3 može se vidjeti shema fotoreaktora.



Slika 3. Shema protočnog fotoreaktora sa imobiliziranim fotokatalizatorom na pamučnom materijalu [20].

UV/VIS lampa emitira zračenje valne duljine 250-800 nm. Fotokatalizator je pričvršćen na stijenke reaktora. Otopina fenola nalazi se u spremniku, a pomoću pumpe recirkulira do fotoreaktora i natrag do spremnika.

Uočeno je da je  $\text{Fe-C-TiO}_2$  fotokatalizator bolje učvršćen na pamučni materijal od  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Također je uočeno da je nakon 5 sati na  $\text{Fe-C-TiO}_2$  fotokatalizatoru razgrađeno preko 90% fenola, dok je u istom vremenskom razmaku na  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatoru

razgrađeno oko 75% fenola. Provedeni pokus ide u prilog tvrdnji da iako mnogi fotokatalizatori imaju nedostatke i dalje se mogu efektivno koristiti u fotokatalitičkim procesima, pa čak i poboljšati njihovu iskoristivost.

Jedna od najraširenijih metoda imobilizacije je sol-gel postupak upravo zbog svoje fleksibilnosti i relativno malih troškova procesa. Sol-gel postupak sastoji se od hidrolize i kondenzacije alkoksi derivata metala, a produkt je neprekinuta trodimenzijska (3D) metaloksidna mreža. Najčešće upotrebljavane polazne tvari za sol-gel postupak su silicijski alkoksidi  $\text{Si}(\text{OR})_4$  zbog svoje stabilnosti i dostupnosti. U formuli  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , -R predstavlja alifatski lanac,  $-\text{CH}_3$  (tetrametoksisilan) ili  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (tetraetoksisilan).

Sol-gel postupak sastoji se od tri koraka:

- 1) Hidroliza Si-OR veze



- 2) Kondenzacija uz izdvajanje vode

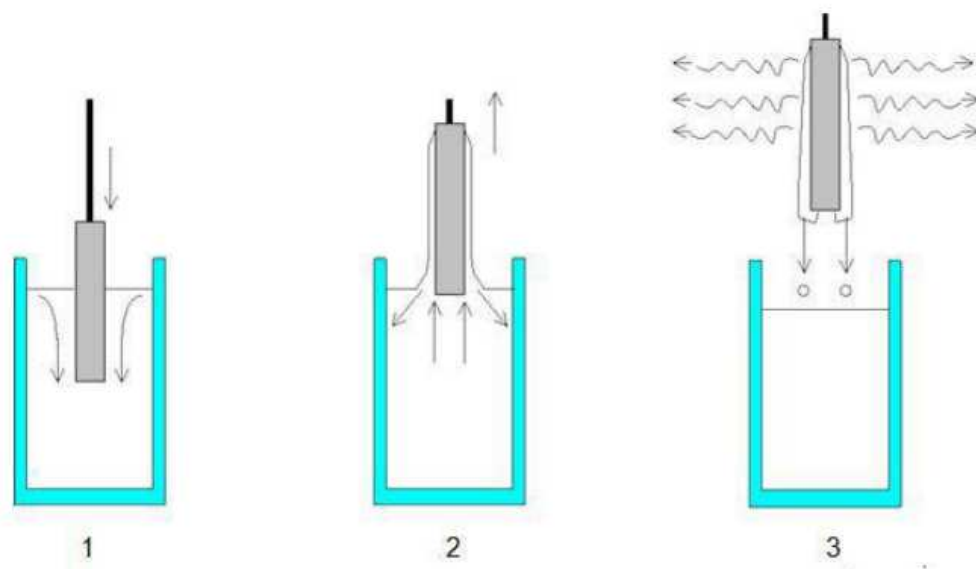


- 3) Kondenzacija uz izdvajanje alkohola



Sol-gel postupak započinje hidrolizom, a zatim sve tri reakcije dalje teku paralelno dok ne nastane gel, tj. kontinuirana mreža silicij-oksida koja se proteže cijelim volumenom otopine. Nastankom gela sol-gel proces ne završava jer se gel nastavlja granati stvaranjem Si-O-Si veza [20]. Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom, a najpoznatija od njih je uranjanje i ona ima najširu komercijalnu primjenu. Podloga se uranja u otopinu i zatim izvlači određenom brzinom pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Debljina sloja kojim je nosač prevučen određena je brzinom izvlačenja, sadržajem krutine i viskoznošću. Shema tehnike uranjanja prikazana je na slici 4.





Slika 4. Shema postupka uranjanja: 1) uranjanje, 2) formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge, 3) geliranje podloge isparavanjem otapala [21].

Sol-gel postupak ima brojne prednosti, ali i neke nedostatke koji su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Prednosti i nedostaci sol-gel postupka [21]

| PREDNOSTI  | NEDOSTACI   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka čistoća prekursora</li> <li>• visoka homogenost prevlake</li> <li>• niska temperatura</li> <li>• nije potreban vakuum</li> <li>• niska cijena</li> <li>• fleksibilnost</li> <li>• jednolika debljina prevlake</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka cijena prekursora</li> <li>• ograničenost procesa na oksidne i polimerne materijale</li> <li>• velika reaktivnost alkoksida</li> <li>• poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti</li> </ul> |

## 2.5 UOBIČAJENE IZVEDBE FOTOKATALITIČKIH REAKTORA

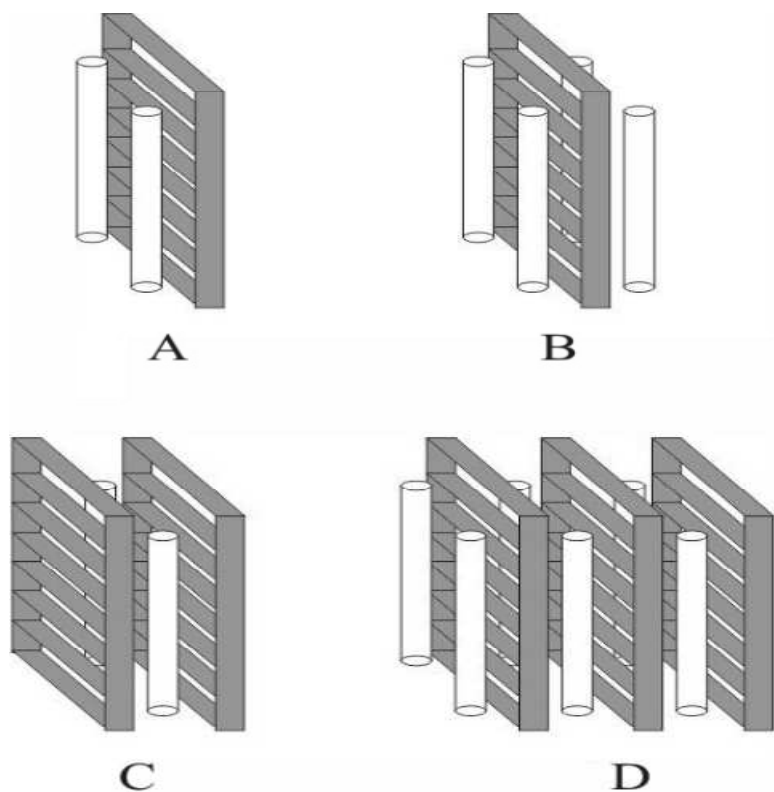
### 2.5.1 CIJEVNI REAKTORI

Za provedbu fotokatalitičkih reakcija najčešće se koriste upravo cijevni fotoreaktori, što se može pripisati jednostavnosti njihove izvedbe. Onečišćeni plin prolazi uzduž cijevi u kojoj se nalazi fotokatalizator, koji može biti u različitim oblicima, primjerice u obliku fluidiziranih čestica, u tankom sloju na stijenci, u praškastom obliku na odgovarajućem nosaču ili u

monolitnom obliku. Postoji više izvedbi cijevnih fotoreaktora; reaktori s praškastim slojem  $\text{TiO}_2$  deponiranim na porozni nosač, cijevni fotoreaktori s deponiranim slojem na unutarnjoj stijenci, fotoreaktori ispunjeni nepokretnim slojem koji se sastoji od zrna fotokatalizatora, monolitni cijevni reaktori, plazma-reaktori, fotoreaktori s vrtložnim slojem, cijevni fotoreaktori s permeabilnim stijenkama i drugi. U ovom radu bit će opisana dva cijevna fotoreaktora koja su najčešće korištena, a to su monolitni cijevni reaktor i reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora.

### **2.5.2 MONOLITNI CIJEVNI REAKTOR**

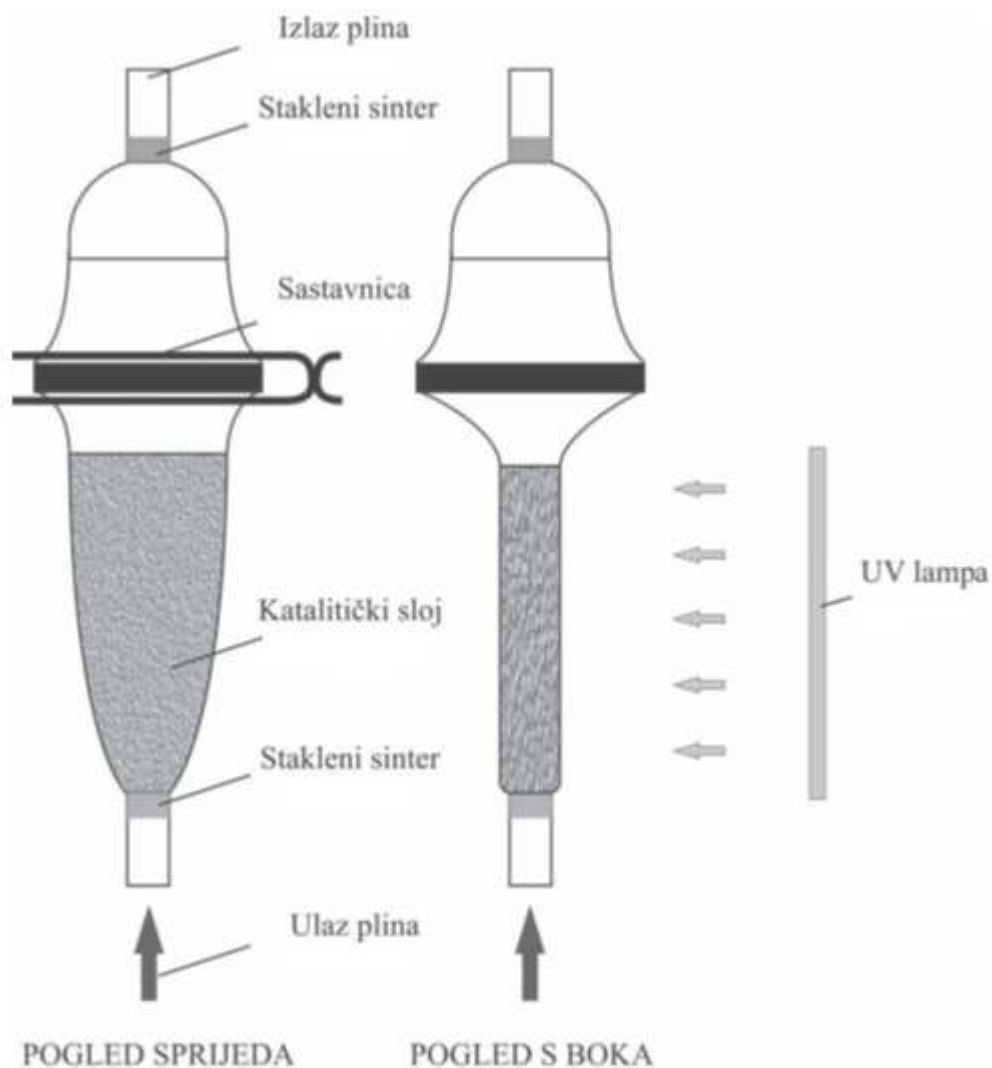
Monolitni reaktori razvijeni su za obradu ispušnih automobilskih plinova, a s vremenom se njihova primjena proširila i na druge sustave, primjerice selektivna katalitička redukcija  $\text{NO}_x$  [22]. Oni se sastoje od nekoliko paralelnih kanala čiji su promjeri reda veličine milimetra. U samom reaktoru može se nalaziti jedan ili više slojeva monolitnih fotokatalizatora, a između svakog sloja smještene su UV-lampe. Na slici 5 prikazana je shema monolitnog cijevnog reaktora. Prednosti ovog tipa reaktora su velik omjer površine fotokatalizatora i ukupnog volumena reaktora, dok je nedostatak nemogućnost dobrog i homogenog osvjetljavanja fotokatalitičkog sloja. Kako bi ovaj fotokatalitički sustav uspješno radio nužno je osigurati povoljan odnos između fotokatalizatora, položaja lampe i načina prolaska reakcijske smjese kroz fotoreaktor [23].



Slika 5. Shematski prikaz različitih položaja UV-lampe i fotokatalizatora u monolitnoj izvedbi fotoreaktora [1].

### 2.5.3 REAKTOR S FLUIDIZIRANIM SLOJEM FOTOKATALIZATORA

Reaktori s fluidiziranim slojem fotokatalizatora još se nazivaju i reaktori s vrtložnim ili uzvitlanim slojem jer omogućuju obradu velikih količina ulaznog plina. Poprečni presjek vrha reaktora za 125% je veći od presjeka donjeg dijela što sprječava mogućnost odnošenja katalitičkih čestica u izlaznoj struji plina. Shema reaktora s fluidiziranim slojem fotokatalizatora prikazana je na slici 6. Ovakva izvedba osigurava mali pad tlaka i dobar kontakt čvrstog katalizatora i plinovitih reaktanata pod djelovanjem UV- zračenja. Kako bi se osigurala homogena osvjetljenost fluidiziranog sloja, upotrebljavaju se kvarcni filtri. Zrcalna kutija koja okružuje reaktor sprječava gubitak svjetlosti i samim time povećava učinkovitost reflektiranjem svjetla [1].

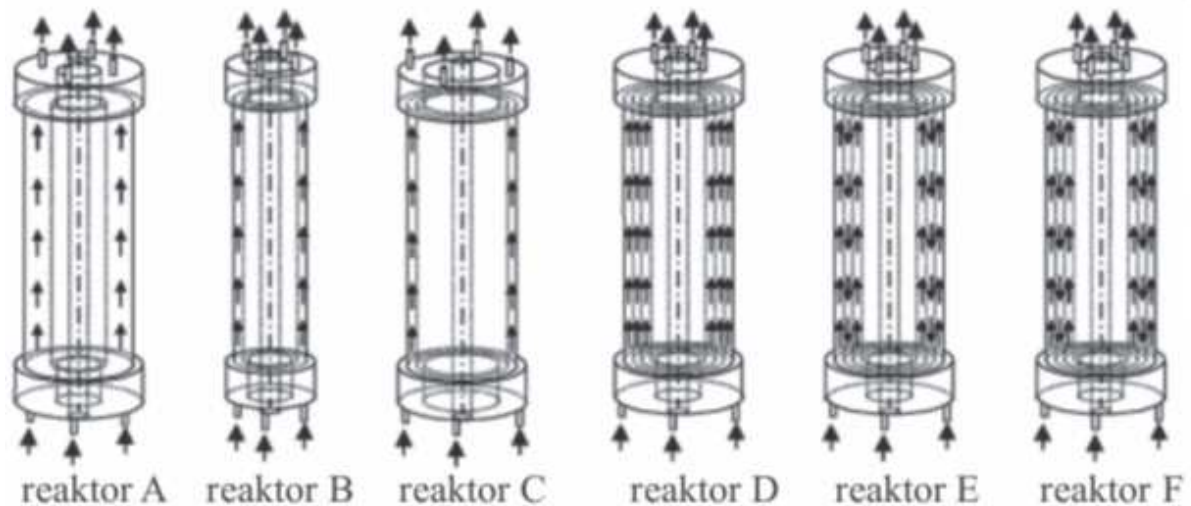


Slika 6. Shematski prikaz reaktora s fluidiziranim slojem katalizatora [prilagođeno prema referenci [1]].

#### 2.5.4 ANULARNI REAKTOR

Anularni reaktor je posebna vrsta cijevnog fotoreaktora, a sastoji se od dva staklena koncentrična cilindra između kojih prolazi reakcijska smjesa, odnosno onečišćeni plin. Fotokatalizator se u tankom sloju nanosi na unutrašnju stijenku vanjskog cilindra. Homogeno osvjetljenje reaktora postiže se centralno postavljenom UV-lampom, smještenom u unutrašnjem cilindru [24]. Izvedbe anularnih cijevnih fotoreaktora slične su izvedbama cijevnih reaktora, te tako postoji anularni reaktor s nepokretnim slojem, s vrtložnim slojem, anularni reaktor sa slojem fotokatalizatora na unutarnjoj stijenci vanjske cijevi ili na vanjskoj

stijenci unutarnje cijevi reaktora, anularni reaktor s permeabilnim stijenkama. Također postoje i multianularni reaktori gdje se fotokatalizator nanosi na svaku stijenkicu. Na slici 7 prikazane su različite izvedbe anularnih i multianularnih cijevnih fotoreaktora [25].



Slika 7. Različite izvedbe anularnih i multianularnih fotokatalitičkih reaktora: A) anularni reaktor za velika vremena zadržavanja, (B i C) anularni reaktor za mala vremena zadržavanja, (D) multianularni reaktor s paralelnim tokom, (E i F) multianularni reaktor sa serijskim tokom [1].

### 2.5.5 PLOČASTI REAKTORI

Pločaste fotoreaktore karakterizira tanak sloj fotokatalizatora koji se nanosi na ravan ili valovit nosač. Nosač je većinom izrađen od metala ili stakla. Reakcijska smjesa, odnosno onečišćeni zrak prolazi paralelno s pločom fotoreaktora. UV-lampa može biti smještena unutar ili izvan reaktora, a ako je izvan, zračenje u reaktor prodire kroz staklo prozora. Zbog jednostavnosti izrade i analize, pločasti tipovi reaktora često se koriste za dobivanje kinetičkih podataka koji su potrebni pri izradi složenijih reaktora, primjerice anularnog reaktora [26].

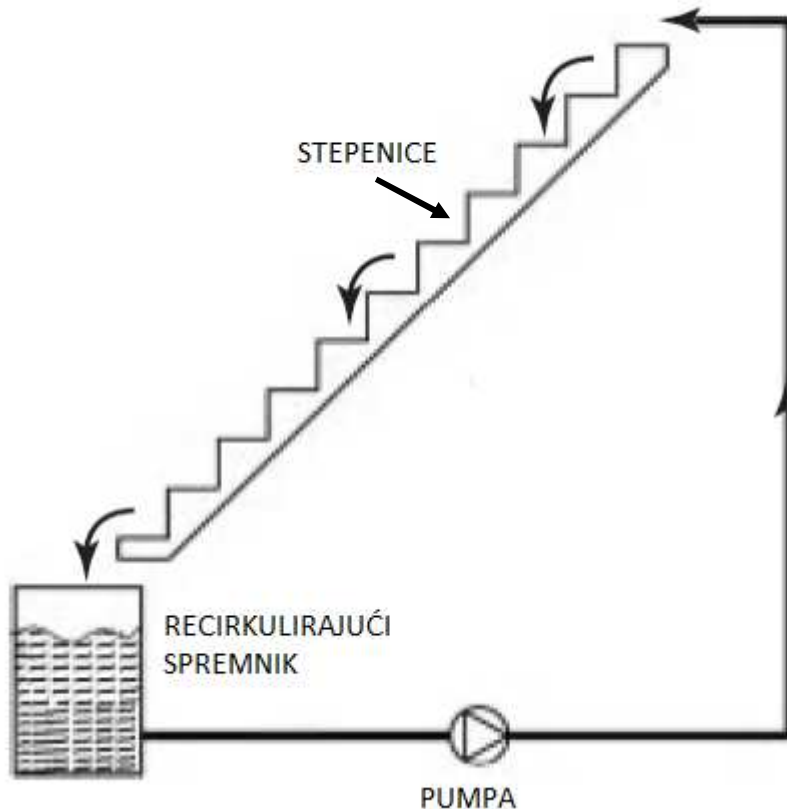
## 2.6 PRIMJENA FOTOKATALIZE

### 2.6.1 PROČIŠĆAVANJE VODA I OTPADNIH VODA

Otpadne vode su vode koje su korištene u nekom procesu gdje je degradirana njihova kvaliteta zbog čega više ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš prije odgovarajuće obrade [27]. Povećanje svjetskog stanovništva i životnog standarda uvjetuje i onečišćenje ljudske okoline. Potrošnja vode raste, a samim time raste i količina otpadnih voda. Ovaj problem potaknuo je brojna istraživanja, jer ako se štetni spojevi ne uklone iz otpadnih voda i one dospiju u površinske vode, opskrba pitkom vodom mogla bi biti ugrožena, a samim time i ljudski život. Zakonski propisi su stoga sve stroži te se uvijek nastoji pronaći bolja i ekološki prihvatljivija metodologija obrade voda. Jedna od takvih metodologija je i obrada pomoću naprednih oksidacijskih procesa, a posebna se pozornost posvećuje fotokatalizi. U  $\text{TiO}_2$ -fotokatalitičkom procesu nastaju hidroksilni radikali koje karakterizira neselektivan napad te se zbog toga fotokatalizom može razgraditi velik broj štetnih organskih spojeva, a također se mogu i oksidirati razni anorganski anioni, primjerice nitrati, cijanidi, sulfati i sulfiti, do manje toksičnih ili čak bezopasnih oblika. Također, fotokatalizom se toksični metali, koji u industrijskim, površinskim i podzemnim vodama predstavljaju ozbiljan problem, mogu prevesti u manje toksične ili netoksične oblike. Poluvodičkom fotokatalizom moguće je razgraditi biološki materijal, to jest mikroorganizme poput virusa, bakterija i plijesni. Fotokataliza potiče reakcije peroksidacije nezasićenih fosfolipidnih komponenata lipidne membrane, što uzrokuje velike poremećaje u stanici te dovodi do smrti mikroorganizma [28].

Iako postoje razne metode pročišćavanja vode i zraka pomoću  $\text{TiO}_2$ -fotokatalize i dalje se nastoje pronaći nove i ekonomičnije metode. Upotrebom  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora u praškastom obliku po završetku procesa mora se provesti filtracija kako bi se zaostali prašak otklonio iz vode. Sama filtracija znatno povećava troškove procesa, pa se zbog toga razvija sve više metoda u kojima se  $\text{TiO}_2$  imobilizira na različite materijale kako bi se izbjegla filtracija. Jedna od tih metoda je i primjena CFFP reaktora (engl. *Cascade Falling Film Reactor*, CFFP) u kojem se primjenjuje tanki film fotokatalizatora imobiliziran na papir. Na slici 8 prikazana je shema CFFP reaktora koji se sastoji od pumpe, 21 stepenice i recirkulirajućeg spremnika. Na svakoj stepenici nalazi se papir sa imobiliziranim tankim slojem PC500 (praškasti  $\text{TiO}_2$ ) i  $\text{SiO}_2$  kao

vezivom. Onečišćena voda cirkulira čitavo vrijeme, a za vrijeme kaskadnog spuštanja onečišćujuće tvari razgrađuju se na svakoj stepenici.

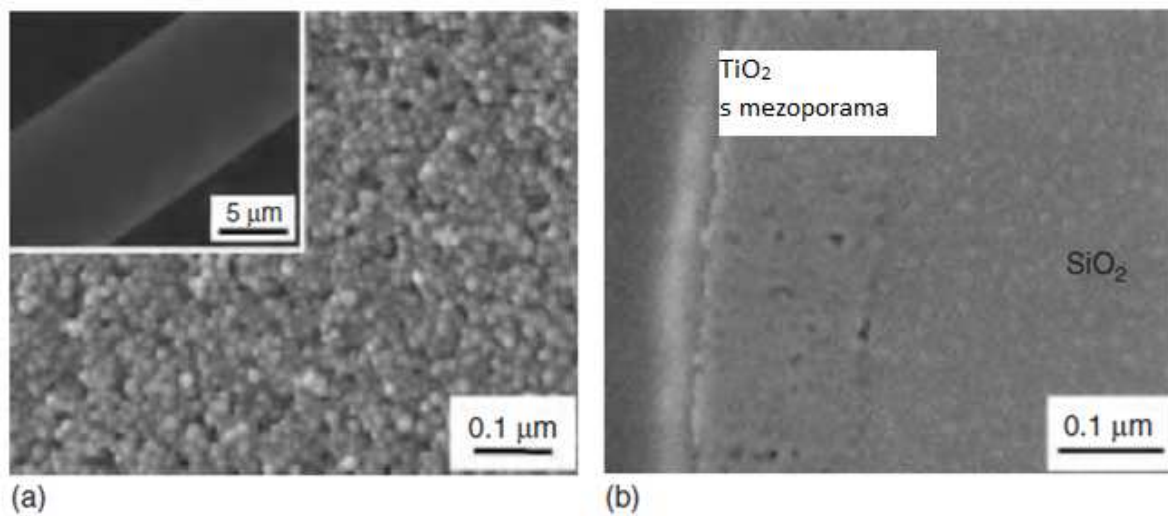


Slika 8. Shema CFFP reaktora [prilagođeno prema referenci [6]].

CFFP reaktor ima podjednaku učinkovitost kao i reaktori koji koriste  $\text{TiO}_2$  u praškastom obliku, na učinkovitost ne utječe niti korištenje  $\text{SiO}_2$  kao veziva. Prednost CFFP reaktora je stoga u tome da se po završetku procesa ne mora dodatno provoditi i filtracija, što znatno snižava troškove procesa [8].

Još jedan primjer pročišćavanja otpadnih voda procesom fotokatalize, bez naknadne potrebe za filtracijom je i imobilizacija tankih filmova  $\text{TiO}_2$  na anorganska vlakna. Matsunaga i dr. primjenili su  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  vlakna s mezoporama (pore promjera 2- 50 nm) deponirana na olovu za pročišćavanje otpadnih voda [29]. Samo vlakno napravljeno je od polikarbosilana ( $-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ) $_n$  koji sadrži  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Vlakno je stajalo na zraku 100 sati pri  $70^\circ\text{C}$  i za to vrijeme su čestice titanija migrirale na površinu vlakna i stvorile tanki film anataznog  $\text{TiO}_2$

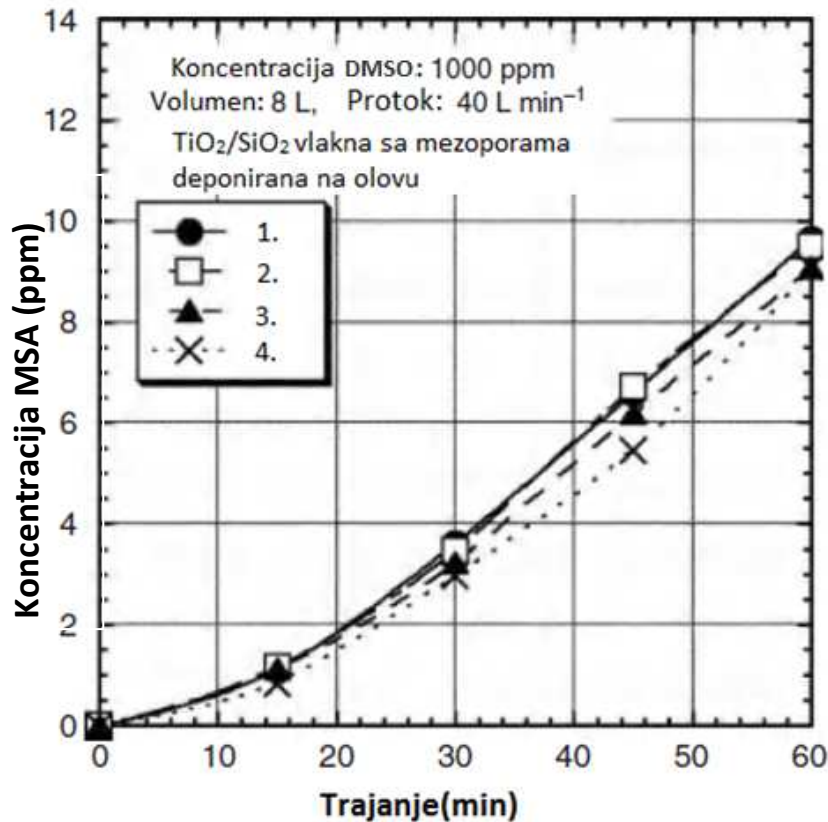
ispod kojeg se nalazi sloj amornog  $\text{SiO}_2$ . Tako pripremljeno vlakno upotrebljeno je za fotokatalitičku razgradnju koliforma u otpadnoj vodi pod UV- zračenjem. Unutar tri sata voda je potpuno sterilizirana, to jest svi koliformi su razgrađeni. Kako bi dodatno poboljšali fotokatalitičku aktivnost  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  vlakna, Matsunaga i dr. su vlaknima dodali razrijeđenu vodenu otopinu HF. Na površini vlakna nastale su mezopore, jer se  $\text{SiO}_2$  lako otapa u fluorovodiku, dok na  $\text{TiO}_2$  otopina ne djeluje i on ostaje stabilan. Na slici 9 prikazana je struktura  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  vlakna.



Slika 9. Struktura  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  vlakna prikazana pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM): a) površina vlakna, b) presjek vlakna [prilagođeno prema referenci [6]].

Kako bi se pokazala fotokatalitička aktivnost i utvrdila postojanost  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  vlakna proveden je proces razgradnje dimetil-sulfoksida (DMSO) iz kojeg nastaje metan-sulfonat (MSA). Promjena koncentracije MSA prikazana je na slici 10.





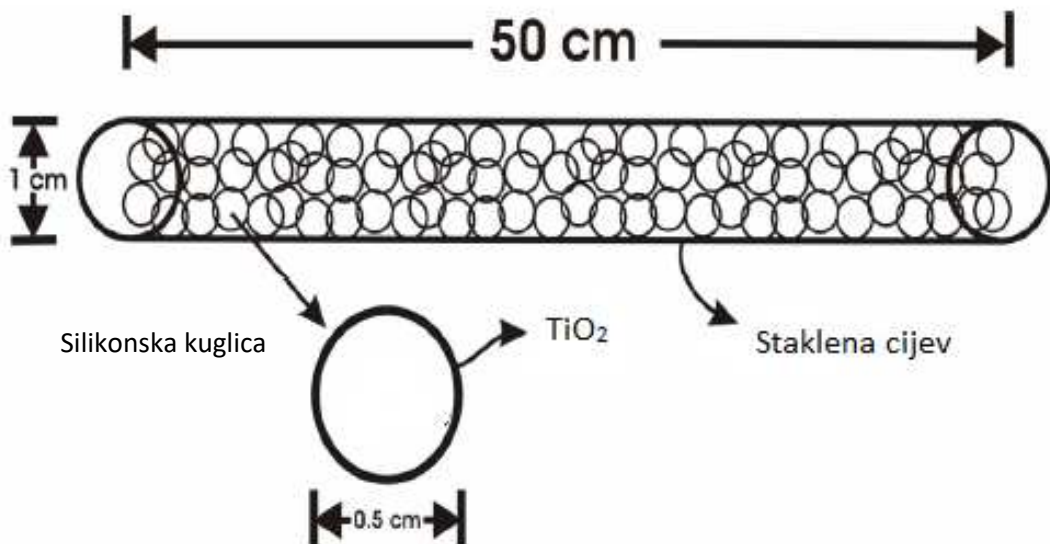
Slika 10. Promjena koncentracije MSA u ovisnosti o trajanju reakcije i broju ponavljanja reakcije [prilagođeno prema referenci [6]].

Iz dijagrama se može vidjeti da je DMSO uspješno razgrađen do MSA pomoću  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  vlakna sa mezoporama. Ponavljanjem reakcije koncentracija MSA je na kraju procesa gotovo konstantna u svakom ponavljanju, što pokazuje da je  $\text{TiO}_2$  sloj sa mezoporama stabilan na  $\text{SiO}_2$  vlaknu, odnosno, da ne pokazuje nikakve znakove odvajanja ponavljanjem procesa te da se može uspješno koristiti za fotokatalitičke procese u industriji i smanjiti troškove procesa jer nema potrebe za filtracijom.

## 2.6.2 PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH PLINOVA

Ovo područje primjene fotokatalize od iznimne je važnosti. Odnosi se na postupke obrade onečišćenog zraka u otvorenim i zatvorenim prostorima, te također i na obradu industrijskih otpadnih plinova. Kada se govori o obradi zraka u zatvorenim prostorima, većinom se to odnosi na razgradnju hlapljivih organskih spojeva u koje spadaju spojevi koji sadrže kisikove

atome, primjerice alkoholi, eteri, aldehidi, zatim aromatski organski spojevi, alifatski ugljikovodici, primjerice parafini, olefini i klorirani olefini [30]. Najraširenija vrsta emisija u atmosferu je emisija suspendiranih čestica, a odmah iza nje slijedi emisija hlapljivih organskih spojeva. Oni nastaju proizvodnjom i uporabom različitih organskih kemikalija u industriji, primjerica boja, otapala i dr., a također mogu nastati i upotrebom fosilnih goriva te kao posljedica različitih aktivnosti u kućanstvima. U novije vrijeme postoji i pojam sindroma bolesti zgrada (engl. *Sick Building Syndrome*, SBS) [31]. Ovaj sindrom odnosi se na lošu kvalitetu zraka u zgradama, a postoji čak i podatak da se daleko veći udio smrtnosti odnosi na onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima [1]. U zatvorenim prostorima zrak se obrađuje uglavnom pomoću uređaja kroz koje cirkulira zrak i oni obično sadrže zračnu pumpu ili ventilator, izvor svjetla i fotokatalizator te filter za uklanjanje čestica. Fotokatalitički sloj može se nanositi na stijenke, a u otvorenim prostorima na prometnice i konstruktivne elemente građevina. Ovakva izvedba fotokatalizatora znatno poboljšava kvalitetu zraka u okolišu smanjenjem koncentracije  $\text{NO}_x$  spojeva i koncentracije aromatskih spojeva kao što su benzen, toluen i drugi. Reaktori koji se koriste za fotokatalitičku obradu onečišćenog zraka opisani su u poglavlju „Uobičajene izvedbe fotokatalitičkih reaktora“, a na slici 11 prikazana je shema izvedbe fotoreaktora u kojem se koriste silikonske kuglice.



Slika 11. Fotokatalitički reaktor ispunjen silikonskim kuglicama [prilagođeno prema referenci [3]].

U ovakvoj izvedbi fotokatalitičkog reaktora silikonske kuglice prevučene su tankim slojem  $\text{TiO}_2$ , a izvor zračenja je UV-lampa koja se nalazi izvan reaktora.

Fotokatalitička obrada onečišćenog zraka ima i najveću komercijalnu primjenu. Jedan od primjera je američka tvrtka *Air Oasis* koja proizvodi fotokatalitičke pročišćivače zraka (engl. *Photocatalyst Air Purifiers*, PCO). Fotokatalitički pročišćivač zraka koristi tehnologiju napredne hidratizirane fotokatalitičke oksidacije (engl. *Advanced Hydrated Photocatalytic Oxidation*, AHCPPO) kojom se pomoću UV- svjetla i fotokatalizatora proizvode oksidansi. Ispušteni oksidansi otklanjanju vlagu, bakterije i neka hlapiva organska onečišćivala. Završetkom otklanjanja onečišćenja preostali oksidansi ne ostaju u zraku već prelaze natrag u kisik i vodik ne mijenjajući prirodni sastav zraka. Na slikama 12 i 13 dan je primjer takvog pročišćivača [32].



Slika 12. *Air Oasis* pročišćivač zraka (3000G3 Large Room Air Purifier) [32].



Slika 13. *Unutrašnjost pročišćivača zraka 3000G3 Large Room Air Purifier* [prilagođeno prema referenci [32]].

Prema podacima proizvođača ovaj pročišćivač zraka djelotvorno otklanja 99% alergena, neugodnih mirisa, vlage, bakterija i hlapljivih organskih spojeva te tako znatno poboljšava kvalitetu zraka i života.

### **2.6.3 PRIMJENA FOTOKATALIZE ZA PROIZVODNJU ENERGIJE**

Fotokataliza se za proizvodnju energije upotrebljava većinom za proizvodnju vodika koji se smatra gorivom budućnosti. Kako cijena neobnovljivih izvora energije neprestano raste zbog sve manjih zaliha, vodik je kao obnovljivi izvor energije pobudio veliko zanimanje znanstvenika. Doduše, samo 5% komercijalnog vodika dobiva se iz obnovljivih izvora energije, dok je ostalih 95% dobiveno iz fosilnih goriva. Fotokatalitičko razdvajanje vode glavni je način dobivanja vodika iz obnovljivih izvora energije i očekuje se da će se u budućnosti sve više koristiti jer će biti još više istraženo, bit će dostupnija bolja tehnologija, a samim time i cijena će biti manja.

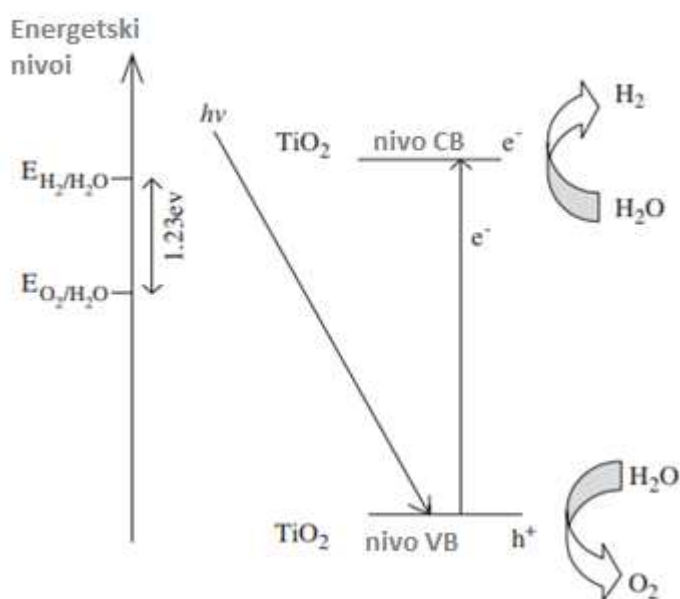
Fotokatalitičko razdvajanje vode je proces umjetne fotosinteze u kojem se fotokataliza odvija u foto-elektroćeliji za disocijaciju vode na njene temeljne dijelove, vodik (H<sub>2</sub>) i kisik (O<sub>2</sub>), korištenjem prirodnog ili umjetnog svjetla. Najveća prednost ove tehnologije je jednostavnost njene izvedbe, jer je teorijski dovoljna samo voda, izvor svjetlosti i fotokatalizator [33].

### 2.6.3.1 MEHANIZAM FOTOKATALITIČKOG RAZDVAJANJA VODE

Kao što je već ranije objašnjeno, elektroni u čestici poluvodičkog fotokatalizatora mogu prijeći iz valentne ljuske (VB) u vodljivu vrpce (CB) ako je energija fotona kojim je čestica obasjana veća ili jednaka energiji zabranjene zone, E<sub>g</sub>. Kada govorimo o TiO<sub>2</sub> fotokatalizatoru, ta reakcija izgleda ovako:



Nakon ove reakcije može doći do rekombinacije para elektron – šupljina ili elektroni mogu migrirati na površinu poluvodiča i tamo mogu reducirati i oksidirati reaktante adsorbirane na površinu poluvodičkog fotokatalizatora. Upravo te reakcije su osnovni mehanizmi proizvodnje vodika pomoću fotokatalitičkog razdvajanja vode. Potencijal vodljive vrpce (CB) mora biti negativniji od redukcijskog potencijala vodika (E<sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub>), dok potencijal valentne vrpce (VB) mora biti pozitivniji od redukcijskog potencijala vode (E<sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub>). Teoretski svi poluvodiči koji zadovoljavaju ove uvjete mogu se koristiti za fotokatalitičko razdvajanje vode, ali većina poluvodiča, kao što su CdS i SiC uzrokuju fotokoroziju te zbog toga nisu pogodni za upotrebu. Zbog svoje jake fotokatalitičke aktivnosti, visoke kemijske stabilnosti i dugog životnog vijeka parova elektron – šupljina, TiO<sub>2</sub> je najčešće korišteni poluvodič koji se koristi u ove svrhe. Fotokatalitička proizvodnja vodika pomoću TiO<sub>2</sub> prikazana je na slici 14.



Slika 14. *Mehanizam fotokatalitičkog razdvajanja vode pomoću  $\text{TiO}_2$  za proizvodnju vodika* [prilagođeno prema referenci [6]].

Energetska iskoristivost ovog procesa i dalje je niska, uglavnom zbog sljedećih razloga:

- 1) Rekombinacija parova elektron – šupljina koja je veoma brza i njome se oslobađa energija u obliku neiskoristive topline
- 2) Brza povratna reakcija; rekombinacija vodika i kisika u molekulu vode je egzotermna reakcija te je stoga spontana
- 3) Nemogućnost iskorištavanja vidljivog dijela spektra, budući da energija zabranjene zone  $\text{TiO}_2$  iznosi 3.2 eV, za proizvodnju vodika može se koristiti samo UV- svjetlo, a kako je udio UV- zračenja u sunčevom zračenju samo 4% to znatno snižava iskoristivost procesa fotokatalitičkog razdvajanja vode pomoću sunčevog zračenja.

Kako bi se ovi problemi riješili i povećala iskoristivost ovog procesa, istražuju se metode kojima se na različite načine želi povećati fotokatalitička aktivnost i odgovor procesa na vidljivi dio spektra. Neki od tih načina su dodavanje elektron donora, dodavanje karbonatnih soli, dopiranje metalnih iona i aniona, o čemu će više govora biti u sljedećim poglavljima, nadalje senzitivizacija, te sustavi poluvodiča kojima se povećava širina šupljine injektiranjem jednog poluvodiča u drugi i na taj način potiče korištenje vidljive svjetlosti.

## 2.6.4 OSTALA PODRUČJA PRIMJENE

Heterogena fotokataliza pokazala se kao jeftina i održiva tehnologija za otklanjanje širokog područja onečišćivala, kako u zraku tako i u vodi. Ova tehnologija najčešće je primjenjivana u SAD-u, Japanu, Indiji i Kini te su te zemlje i napravile najviše istraživanja na tu temu [34]. Ekološka prihvatljivost još je jedan razlog velikog zanimanja za fotokatalitičke procese koji su svoji primjenu našli u velikom broju aspekata zaštite okoliša i kvalitete života ljudi. Neka od područja primjene koja dosada nisu bila obuhvaćena u radu navedena su u tablici 3.

Tablica 3. *Različite primjene fotokatalize* [35]

| NAMJENA FOTOKATALIZE     | KATEGORIJA                | PRIMJENA  |
|--------------------------|---------------------------|---|
| OBRADA ONEČIŠĆENOG ZRAKA | ZATVORENI PROSTOR         | pročišćivači za sobe, pročišćivači za tvornice, klimatski uređaji sa ugrađenim fotokatalitičkim sustavima |
|                          | OTVORENI PROSTOR          | vanjski pročišćivači za ceste, tunele, zidove zgrada  |
| OBRADA VODE              | VODA ZA PIĆE              | priprema vode za piće iz rijeka, podzemnih voda, jezera i spremnika vode                                  |
|                          | OSTALO                    | obrada spremnika za ribu, industrijske vode i drenažne vode   |
| SAMO-ČIŠĆENJE            | MATERIJALI ZA UREDE       | plastične površine, papirne zavjese, kuhinjski i kupaonski namještaj                                      |
|                          | UNUTARNJE I VANJSKE LAMPE | prozirni papir za lampe, staklo za vanjske lampe, prevlake na fluorescentnim lampama                      |
|                          | PROMET                    | tunelski zidovi, zvukobran, prometni znakovi i reflektori   |
|                          | OSTALO                    | uniforme i bolničke odore, sprejevi za auto   |
| STERILIZACIJA            | BOLNICA                   | podovi i zidovi operacijskih sala, bolničke odore, pribor za operacije                                    |
|                          | OSTALO                    | javni toalet, kupaonice i sobe za uzgajanje štakora   |
| ANTITUMORSKA AKTIVNOST   | TERAPIJA ZA RAK           | endoskopski instrumenti   |

Na slici 15 nalazi se zvukobran postavljen u Japanu u gradu Osaka već 1999. godine. Zvukobran je prevučen tankim slojem  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora u svrhu razgradnje štetnih  $\text{NO}_x$  spojeva.



Slika 15. Zvukobran u Japanu prekriven slojem  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora u svrhu otklanjanja  $\text{NO}_x$  spojeva [36].

Putem solarne fotokatalitičke dezinfekcije vode može se deaktivirati djelovanje različitih štetnih mikroorganizama koji su navedeni u tablici 4.



Tablica 4. Popis mikroorganizama koji se mogu deaktivirati solarnom fotokatalitičkom dezinfekcijom vode

| MIKROORGANIZAM | VRSTA                             |
|----------------|-----------------------------------|
| BAKTERIJE      | <i>Campylobacter jejuni</i>       |
|                | <i>Enterococcus</i> sp.           |
|                | <i>Escherichia coli</i> K-12      |
|                | <i>Mycobacterium avium</i>        |
|                | <i>Pseudomonas aeruginosa</i>     |
|                | <i>Salmonella typhi</i>           |
|                | <i>Shigella flexneri</i>          |
|                | <i>Streptococcus faecalis</i>     |
|                | <i>Staphylococcus epidermidis</i> |
| VIRUSI         | <i>Bacteriophage f2</i>           |
|                | <i>Encephalomyocarditis virus</i> |
|                | <i>Polio virus</i>                |
|                | <i>Rotavirus</i>                  |
|                | <i>Coxsackie virus A/B</i>        |
|                | <i>Hepatitis A</i>                |
| PROTOZOE       | <i>Acanthamoeba polyphaga</i>     |
|                | <i>Cryptosporidium parvum</i>     |
|                | <i>Entamoeba</i> sp.              |
|                | <i>Giardia</i> sp.                |
|                | <i>Naegleria</i> sp.              |

### 3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

#### 3.1 DOSTIGNUĆA I IZAZOVI U PODRUČJU FOTOKATALIZE

Fotokatalitičkim procesima u posljednjim je desetljećima posvećena velika količina pažnje, što potvrđuje podatak da je od 2010. do 2011. godine objavljeno više od 13 600 radova na tu temu [3]. Ti radovi omogućili su primjenu fotokatalize u mnogobrojnim područjima. Glavna područja primjene su pročišćavanje otpadnih voda i otpadnih plinova za koje je i razvijen najveći broj različitih tehnologija. U poglavlju 2.6.4. navedena su neka od područja primjene fotokatalize koja su dosada otkrivena. Još jedno zanimljivo područje koje se trenutno intenzivno istražuje odnosi se na primjenu fotokatalitičkih procesa za proizvodnju energije pomoću fotokatalitičkog razdvajanja vode. Napredak u poznavanju fotokatalize vidljiv je iz dana u dan, pa je tako danas moguće prilagoditi fotokatalizatore za svaki specifičan proces i namjenu te im tako povećati fotokatalitičku aktivnost metodama koje su dosada opisane u ovom radu. Također, postoje različite izvedbe fotoreaktora od kojih svaka izvedba odgovara pojedinoj vrsti procesa. Još jedno područje privlači veliku pažnju znanstvenika, a to je pomicanje valnih duljina fotona koji potiču djelovanje  $\text{TiO}_2$  sa UV- dijela spektra na vidljivi dio spektra. To se postiže dopiranjem koje će biti detaljnije opisano u sljedećim poglavljima. Unatoč svim dosada stečenim znanjima o fotokatalitičkim procesima, komercijalna primjena još uvijek je nedovoljna i ograničena određenim problemima koji predstavljaju izazove za znanstvenike. Razlog leži u složenosti sustava na koje se fotokatalitički procesi trebaju primijeniti i moglo bi se reći da gotovo za svaki pojedini sustav treba razviti specifičan fotokatalitički proces kako bi učinkovitost bila zadovoljavajuća. Kada govorimo o primjeni fotokatalize za obradu onečišćenog zraka, treba napomenuti da se to područje nije smatralo važnim kao obrada otpadnih voda. Posljednjih godina razmišljanje se drastično promijenilo te primjena fotokatalitičkih procesa u obradi onečišćenog zraka dobiva na važnosti, ali još uvijek postoji puno neistraženih elemenata. Sve veća primjena fotokatalize u zaštiti okoliša i proizvodnji energije veoma je poželjna i očekuje se da će u narednim godinama poprimiti sve veću ulogu, ali da bi se to ostvarilo potrebna su još mnogobrojna znanja. To se posebice odnosi na problem rekombinacije parova elektron-šupljina tijekom fotokatalitičke reakcije. Rekombinacija se na neki način mora smanjiti kako bi učinkovitost reakcije bila veća, a potencijalan način kako je to moguće postići je modifikacija površine fotokatalizatora i/ili dodavanje dodatnog fotokatalizatora (ili kombiniranje različitih fotokatalizatora) [37].  $\text{TiO}_2$

fotokatalizator prema dosadašnjim istraživanjima nema štetan utjecaj na okoliš, ali nedavna istraživanja pokazala su da se  $\text{TiO}_2$  može akumulirati ako se koristi učestalo i u velikim količinama te na taj način može negativno utjecati na radnike koji su izloženi njegovom djelovanju. Zasad ne postoje zakonske odredbe vezane za ovaj problem, ali u tijeku su daljnja istraživanja koja će pokazati na koji način riješiti ovaj problem i omogućiti komercijalnu upotrebu fotokatalize [3]. Također je važno razviti nove fotokatalizatore kako bi se specifična onečišćivala mogla razgraditi u širokom rasponu radnih uvjeta. Jedna od opcija koju znanstvenici proučavaju je i selektivna fotokataliza pomoću nanočestica  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Iako postoje mnoge metode imobilizacije fotokatalizatora, svaka od njih ima određeni nedostatak koji bi trebao biti poboljšán u cilju pronalaženja idealne tehnologije i što većeg stupnja učinkovitosti. Predmet mnogih istraživanja je i razvoj idealnog fotoreaktora koji će omogućiti kvalitetno međudjelovanje fotokatalizatora, reaktanata i izvora zračenja. Idealni reaktor trebao bi biti jednostavan, ekološki prihvatljiv, povoljan, učinkovit i u mogućnosti kvalitetno razgraditi velike količine onečišćene vode ili zraka. Važna stavka za učinkovitost i ekonomičnost fotoreaktora je njegova izvedba bez potrebe za naknadnom separacijom fotokatalizatora koja znatno povećava troškove procesa. Potrebno je proučiti i riješiti problem deaktivacije fotokatalizatora te razviti metode za povećanje njegove stabilnosti i učinkovitosti. Stabilnost također ovisi o relativnoj vlažnosti, pa treba smanjiti osjetljivost fotokatalizatora na njenu promjenu. Kada se govori o kinetici fotokatalitičke reakcije, važnu ulogu ima adsorpcija onečišćivala na površinu fotokatalizatora te je potrebno poboljšati adsorpciju u cilju postizanja veće brzine razgradnje [1]. U prethodnom tekstu navedeni su tek neki od izazova u daljnjem razvoju fotokatalitičkih procesa koji trenutno onemogućavaju širu komercijalnu primjenu i koje znanstvenici nastoje riješiti.

### **3.1.1 MODIFIKACIJA POSTOJEĆIH FOTOKATALIZATORA DOPIRANJEM**

Posljednih desetljeća interes za dopiranje konstantno raste, posebno od otkrića  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora, koji apsorbira vidljivo zračenje ako je dopiran sa dušikom [38]. Dopiranje se provodi kako bi se proširila fotokatalitička aktivnost na način da se metali ili nemetali dodaju postojećem poluvodičkom fotokatalizatoru kako bi on mogao apsorbirati vidljivo svjetlo i

tako povećati svoju fotokatalitičku iskoristivost. Dopiranjem se ne mijenja površina izvornog fotokatalizatora, a povećanje adsorpcije vidljivog svjetla može biti čak do 43% [34]. Razlog naglog povećanja interesa za dopiranjem leži u tome da je znanje znanstvenika o fotokatalizi i dalje nedovoljno i još uvijek su u potrazi za „savršenim“ fotokatalizatorom, a uspješnom apsorpcijom vidljivog dijela spektra fotokatalizator se približava „savršenom“. Dopiranje se najčešće koristi u procesu fotokatalitičkog razdvajanja vode koji je opisan u poglavlju 2.6.3. Još jedan razlog korištenja dopiranja je i povećanje kvantne efikasnosti, odnosno produženje životnog vijeka pobuđenih elektrona postupkom zarobljavanja. Energijski nivoi mjesta zarobljavanja trebaju biti „plitki“, to jest ne smiju biti duboko u zabranjenoj zoni. Ukoliko su elektroni čvrsto vezani za mjesto zarobljavanja neće doći do rekombinacije para elektron-šupljina i elektroni će duže biti dostupni za redoks reakcije. Međutim, kontrolirano uvođenje plitkih mjesta zarobljavanja vrlo je osjetljiv i složen proces, pa je naglasak pri istraživanju dopiranja i dalje na pomicanju granice apsorpcije zračenja k vidljivom dijelu spektra [38].

### **3.1.1.1 DOPIRANJE TiO<sub>2</sub> PRIJELAZNIM METALOM**

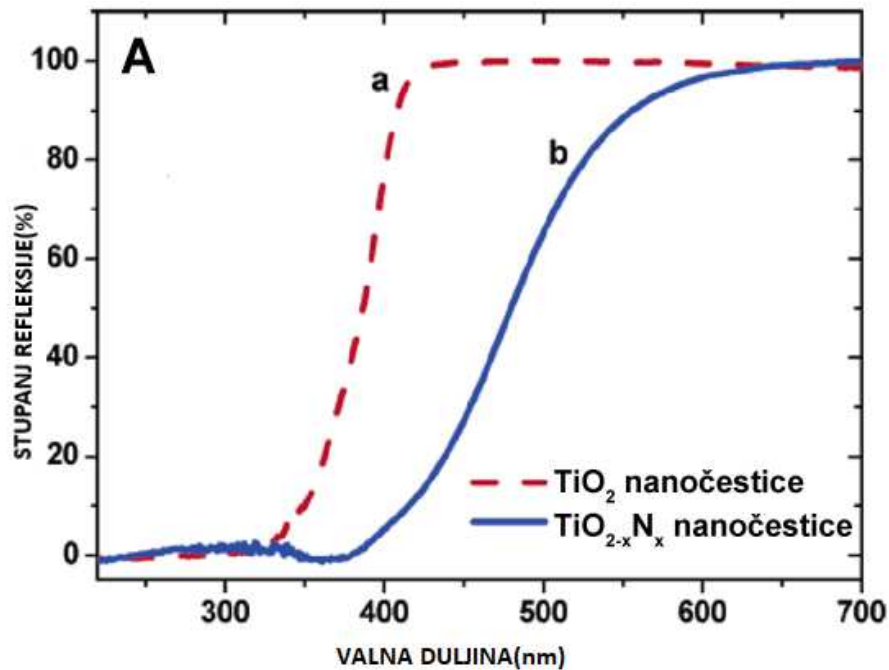
Za poboljšavanje elektronske strukture TiO<sub>2</sub> koriste se ioni različitih metala koji poboljšavaju zarobljavanje elektrona i tako produžuju njihov vijek. Metalni ioni također se koriste za pomjeranje zone apsorpcije TiO<sub>2</sub> prema vidljivom dijelu spektra. Neki od tih metala su vanadij (V), mangan (Mn), željezo (Fe), krom (Cr) i nikal (Ni). Fotoaktivnost dopiranog TiO<sub>2</sub> ovisi o koncentraciji dopanta, energijskim nivoima dopanta unutar TiO<sub>2</sub>, njihovoj d-elektronskoj konfiguraciji, intenzitetu svjetlosti i koncentraciji supstrata [58]. Ustanovljeno je da pri dopiranju TiO<sub>2</sub> ionima prijelaznih metala postoji optimalna koncentracija dopanta. Primjerice, dopiranje TiO<sub>2</sub> s ionima Fe<sup>3+</sup> povećava fotokatalitičku aktivnost TiO<sub>2</sub>, jer omogućava plitka mjesta zarobljavanja i privremeno zarobi jedan elektron, dok drugi migriraju na površinu i prelaze na adsorbat, a zatim se i zarobljeni elektroni sele na površinu. Ako je koncentracija niža od optimalne, fotoaktivnost će rasti povećanjem koncentracije dopanta jer se povećava broj mjesta zarobljavanja. Međutim, ako je koncentracija dopanta viša od optimalne elektroni će biti zarobljeni više puta na svom putu prema površini, što će znatno sniziti njihovu pokretljivost i vjerojatno će doći do rekombinacije sa šupljinom nastalom djelovanjem novih fotona. Ovo je velik problem prilikom dopiranja s metalnim

ionima jer u ovom slučaju dolazi do smanjenja iskoristivosti fotokatalitičkog procesa zbog prebrze rekombinacije i skraćanja životnog vijeka elektrona [37]. Također, u određenim ispitivanjima ustanovljeno je da dopiranje uzrokuje strukturne i površinske defekte koji onda potiču rekombinaciju i negativno utječu na fotokatalitičku aktivnost. Primjerice, TiO<sub>2</sub> fotokatalizator dopiran je sa kositrom(Sn) metodom plazmom poboljšane kemijske depozicije iz parne faze(CVD), pri čemu je dopirani fotokatalizator imao više površinskih defekata [40].

### **3.1.1.2 DOPIRANJE TiO<sub>2</sub> ATOMIMA NEMETALA**

S ciljem pronalaženja idealnog fotokatalizatora, znanstvenici su pokušali fotokatalizatore dopirati i sa atomima nemetala kao što su dušik (N), ugljik (C), fluor (F) i sumpor (S). Ova metoda pokazala se obećavajućom u ostvarivanju fotokatalize potaknute vidljivim dijelom spektra. Prednosti dopiranja atomima nemetala nad dopiranjem prijelaznim metalima su stabilnost, viša fotokatalitička aktivnost i netoksičnost [17].

Dušik se pokazao kao najperspektivniji dopant, jer se može lako uvesti u strukturu TiO<sub>2</sub> zbog svoje veličine koja je slična kisiku, male energije ionizacije i velike stabilnosti. Dušik se može uvesti kao N<sup>3-</sup>, NO<sub>x</sub> ili N<sub>2</sub>, pri čemu je N<sup>3-</sup> izoelektronski sa O<sup>2-</sup> te se zato smatra najboljim za supstituciju. Na slici 16 prikazan je apsorpcijski spektar čistog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora i onog dopiranog za dušikom. Početak apsorpcije pomaknut je sa 380 nm (čisti TiO<sub>2</sub>) na 600 nm (dopirani TiO<sub>2</sub>), odnosno iz UV- dijela spektra na vidljivi dio [41].



Slika 16. Stupanj refleksije čistog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora i TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora dopiranog dušikom [prilagođeno prema referenci [41]].

### 3.1.2 NOVI FOTOKATALIZATORI

Kao što je već ranije navedeno, unatoč postojanju brojnih do sada poznatih fotokatalizatora, učinkovitost fotokatalitičkih procesa još uvijek nije na zadovoljavajućoj razini. Razlog djelomično leži i u svakodnevnom povećavanju koncentracija onečišćujućih tvari u okolišu. Zbog toga je potrebno razviti nove fotokatalizatore i metodologije koje će s većim postotkom učinkovitosti razgrađivati rastuće koncentracije onečišćujućih tvari. Zabrinjavajuć problem kojem je u posljednjih nekoliko godina posvećeno puno pažnje je pojava postojanih kemijskih tvari iz grupe farmaceutika u otpadnim vodama i velikom broju prirodnih prijemnika. Ključ ovog problema je nedovoljno poznavanje štetnog utjecaja farmaceutika na zdravlje ljudi, životinja, te na okoliš. Vrste i količina farmaceutika u vodenim prijemnicima povećavaju se iz dana u dan. Stoga je nužno pronaći fotokatalizatore i metodologiju za uspješno rješavanje ovog problema.

Jedna od potencijalnih opcija je upotreba nanočestica u obradi otpadnih voda. TiO<sub>2</sub> nanočestice imaju pogodna svojstva za primjenu u fotokatalitičkim procesima, a neka od tih

svojstva su kemijska i toplinska stabilnost, fotokatalitička aktivnost, dobra mehanička svojstva, netoksičnost, te niska cijena. Učinkovitost nanočestica može se dodatno povećati dopiranjem nemetalima ili plemenitim metalima, deponiranjem plemenitih metala te stvaranjem nanokompozita s vodljivim polimerima, fotoosjetljivim bojilima, prijelaznim metalima, ugljikovim nanocijevima ili nekim drugim poluvodičkim materijalima. Poznatiji nanokompozitni fotokatalizatori temeljeni su na  $\text{TiO}_2$  nanočesticama i sintetskom zeolitu modificiranim željezom ( $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ ) te kositrovim sulfidom ( $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ). Zeolitni materijali upotrebljavaju se jer omogućuju povećanje fotokatalitički aktivne površine. Željezo će tvoriti veze Fe-O-TiO, što će omogućiti apsorpciju svjetlosti manje energije, tj. većih valnih duljina i fotokatalizator će se moći pobuditi sunčevim zračenjem.  $\text{SnS}_2$  se koristi jer ima malu širinu zabranjene zone, a vodljiva vrpca mu je negativnija od vodljive vrpce titanij- dioksida, što znači da će  $\text{SnS}_2$  potaknuti stvaranje parova elektron-šupljina u manje aktivnom  $\text{TiO}_2$  i samim time omogućiti učinkovitiju aktivaciju fotokatalizatora. Nadalje,  $\text{SnS}_2$  je otporan na fotokoroziju te može apsorbirati fotone većih valnih duljina i biti pobuđen sunčevim zračenjem. Ipak, i nanočestice imaju određene nedostatke, primjerice sklonost aglomeraciji i potreba za uklanjanjem po završetku obrade. Taj problem riješen je imobilizacijom fotokatalitičkih materijala u obliku tankog sloja na nosače.

Proces pronalaženja novih fotokatalizatora kontinuiran je i dugotrajan. Znanstvenici neprestano traže nove metode kojima bi mogli poboljšati učinkovitost postojećih fotokatalizatora, kao i tehnologije u kojima bi mogli primijeniti nove fotokatalizatore [42].

### **3.1.3 SOLARNI FOTOREAKTORI ZA OBRADU VODA I OTPADNIH VODA**

Oprema potrebna za primjenu solarnih fotokatalitičkih procesa slična je opremi solarnih reaktora kojima se proizvodi toplinska energija te su stoga fotokatalitički procesi i reaktori slijedili uobičajenu solarnu termalnu tehnologiju, primjerice nekoncentrirajuće kolektore i parabolične kolektore. Ipak, postoje određene razlike jer tokom fotokatalitičkog procesa fluid mora biti izložen UV- zračenju pa stoga absorber mora upijati UV- zračenje. Nadalje, izolacija nije potrebna jer temperatura ne igra značajnu ulogu u fotokatalitičkom procesu. Solarni termalni procesi temelje se na prikupljanju velikog broja fotona bilo kojih valnih

duljina kako bi postigli određenu temperaturu, a tokom solarnog fotokatalitičkog procesa potrebno je prikupiti fotone kratkih valnih duljina i visokog energetskeg nivoa kako bi oni potaknuli fotoreakciju [42]. Većina solarnih fotokatalitičkih procesa koristi UV-zračenje od 300 do 400 nm, a u nekim slučajevima čak i do 600 nm, ako se koriste modificirani ili dopirani fotokatalizatori. Prvi solarni fotoreaktori dizajnirani su kao parabolični kolektori (engl. *Parabolic Trough Collector*, PTC) prikazani na slici 17. Razlog tome su brojna istraživanja paraboličnih kolektora i brojne mogućnosti njihovog prilagođavanja fotokatalitičkim procesima.



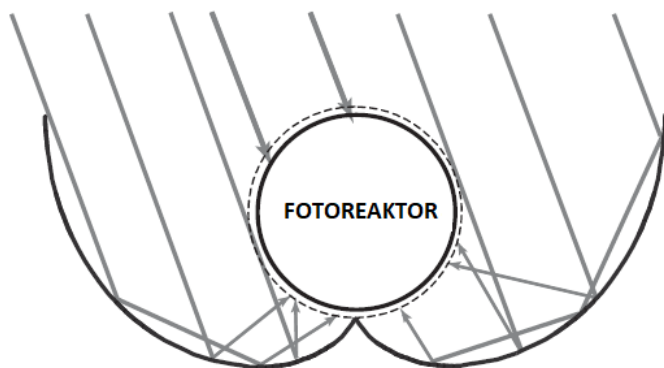
Slika 17. Solarni parabolični kolektor (PTC) [6].

Jedna od važnijih prilagodbi odnosi se na zamjenu apsorpcijske cijevi sa staklenom cijevi otpornom na vatru kroz koju može prolaziti otpadna voda. Nedostatak paraboličnog kolektora je njegova niska učinkovitost kada se koristi za fotokatalitičke svrhe. Naime, solarno zračenje dijeli se na usmjereno i difuzno i njihov udio je približno jednak. Parabolični kolektori mogu fokusirati samo usmjereno svjetlo, pa su ograničeni samo na 50% solarnog zračenja. Od 50% preostalog zračenja tek manji dio sadrži fotone povoljnih valnih duljina koji bi mogli pobuditi  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator. U mnogim člancima zaključeno je da se solarni parabolični kolektori ne bi trebali koristiti za fotokatalitičke svrhe zbog preniske učinkovitosti. S druge strane, nekoncentrirajući kolektori koriste i difuzno svjetlo te stoga imaju veću fotokatalitičku učinkovitost. Još jedna prednost je i što pri lošim vremenskim prilikama (npr. kad je oblačno) nekoncentrirajući kolektori i dalje mogu učinkovito raditi, jer



primaju zrake difuznog svjetla, dok bi koncentrirajući kolektori prestali raditi, jer nema dovoljno usmjerenog zračenja ili ga ima jako malo. Stoga nekonzentrirajući reaktori imaju širi izvor zračenja koji je stabilniji (manje se mijenja) u odnosu na zračenje koje je dostupno koncentrirajućim kolektorima. Izvedba nekonzentrirajućeg solarnog fotoreaktora nije jednostavna, jer mora biti otporan na vremenske uvjete, kemijski inertan i treba omogućavati prijenos UV- zračenja. Također zauzima puno prostora, a u nepokrivenim izvedbama reaktanti i fotokatalizator mogli bi biti i onečišćeni. Zbog tih nedostataka znanstvenici su odustali i od ove vrste kolektora u fotokatalitičkim procesima obrade otpadnih voda. Pritom su zaključili da kolektori sakupljaju  $1/R_c$  (koncentracijski faktor,  $R_c$ ) dostupnog difuznog zračenja i sukladno tome koncentracijski faktor,  $R_c$  za fotokatalitičke procese treba biti jednak jedinici ( $R_c=1$ ). Nadalje, sama izvedba solarnog fotoreaktora mora biti ekonomična i jednostavna.

Kao zanimljiva opcija pokazali su se parabolički koncentrirajući kolektori (engl. *Compound Parabolic Concentrators*, CPC) koji posjeduju značajke obje dosad navedene vrste solarnih fotoreaktora. Oni koncentriraju zračenje, uključujući i difuzno zračenje te su zbog toga prikladni za primjenu u fotokatalitičkim procesima obrade vode [44]. CPC reaktori dizajnirani su tako da im kut primanja zračenja iznosi  $90^\circ$ , jer je u tom slučaju  $R_c=1$ , odnosno ukupno zračenje (i usmjereno i difuzno) koje stigne na površinu kolektora može biti iskorišteno i preusmjereno u fotoreaktor.



Slika 18. CPC kolektori s  $R_c=1$  [prilagođeno prema referenci [6]].

Zbog visoke učinkovitosti CPC kolektora, oni se danas smatraju osnovnim modelom solarnih kolektora korištenih prilikom fotokatalitičke obrade vode [67].

#### 4. ZAKLJUČAK

Fotokatalitički procesi imaju velik potencijal i može se očekivati da će u budućnosti imati sve veću ulogu u zaštiti okoliša, posebice u pročišćavanju voda i otpadnih voda te pročišćavanju zraka i otpadnih plinova. Razlog tome je ekološka prihvatljivost procesa, relativno jednostavna i ekonomična izvedba te neselektivna razgradnja pomoću  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora koja omogućava razgradnju brojnih organskih onečišćivala i štetnih spojeva. Zasad je najčešće primjenjivani fotokatalizator titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ , koji zadovoljava većinu uvjeta koje fotokatalizator mora ispunjavati. Međutim, znanstvenici i dalje tragaju za "savršenim" fotokatalizatorom koji će omogućiti veći stupanj učinkovitosti fotokatalitičkih procesa i na taj način omogućiti širu komercijalnu upotrebu fotokatalize. Obećavajuća metoda kojom se postiže veća učinkovitost jeste dopiranje fotokatalizatora, koju znanstvenici i dalje intenzivno proučavaju. Također, izuzetno je važno pomicanje granice apsorpcije zračenja iz UV-dijela u vidljivi dio spektra, što znatno smanjuje troškove samog procesa, jer se izravno može koristiti sunčevo zračenje. Smanjenje troškova procesa može se postići i imobilizacijom fotokatalizatora na različite nosače, čime se izbjegava potreba za naknadnim uklanjanjem fotokatalizatora iz reakcijske smjese, odnosno potreba za filtracijom koja je dugotrajan i skup proces. Područja koja ograničavaju širu komercijalnu upotrebu fotokatalize i koja zahtijevaju daljnje proučavanje su deaktivacija fotokatalizatora i rekombinacija parova elektron-šupljina, jer te pojave znatno smanjuju ukupnu učinkovitost fotokatalizatora i samog procesa. Fotokatalitički procesi predstavljaju znatan pomak u zaštiti okoliša, no njihova primjena ne mora nužno ostati na tome. Već danas možemo vidjeti primjere primjene fotokatalize u medicini, pri sterilizaciji, u procesima samo-čišćenja i razgradnje različitih virusa i bakterija, a jedan od najznačajnijih primjera odnosi se na primjenu fotokatalize s ciljem proizvodnje energije, koja se temelji na procesu fotokatalitičkog razdvajanja vode. Ovim procesom proizvodi se vodik koji se smatra gorivom budućnosti i ekološki je prihvatljiv kao čisto i obnovljivo gorivo.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je neophodan daljnji razvoj i proučavanje fotokatalitičkih procesa, jer se na taj način može znatno doprinijeti kvaliteti ljudskog života na različitim poljima.

## 5. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

|             |  |
|-------------|--|
| $e^-_{CB}$  | elektron u vodljivoj vrpici                            |
| $E_g$       | energija zabranjene zone                               |
| $h$         | Planckova konstanta                                    |
| $h^+_{VB}$  | šupljina u valentnoj vrpici                            |
| $k'$        | konstanta brzine reakcije                              |
| $K$         | ravnotežna konstanta adsorpcije                        |
| $p$         | tlak   |
| $r$         | brzina reakcije  |
| $R_c$       | koncentracijski factor                                 |
| $\nu$       | frekvencija zračenja                                   |
| $\theta$    | pokrivenost površine katalizatora molekulama reaktanta |
| <i>AOP</i>  | napredni oksidacijski procesi                          |
| <i>CB</i>   | vodljiva vrpca   |
| <i>DMSO</i> | dimetilsulfoksid                                       |
| <i>MSA</i>  | metan sulfonat   |
| <i>PCO</i>  | solarni parabolični kolektor                           |
| <i>SEM</i>  | pretražna elektronska mikroskopija                     |
| <i>UV</i>   | ultraljubičasto zračenje                               |
| <i>VB</i>   | valentna ljuska  |

## 6. LITERATURA

- [1] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387–403.
- [2] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **9** (2008) 1- 12.
- [3] A. O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts* **3** (2013) 189-218.
- [4] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69–96.
- [5] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Review: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C* **6** (2005) 186–205.]
- [6] P. Pichat, *Photocatalysis and Water Purification; From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013., str. 53.
- [7] S. Dezhi, C. Sheng, J. S. Chung, D. Xiaodong, Z. Zhibin, Photocatalytic degradation of toluene using a novel flow reactor with Fe-doped TiO<sub>2</sub> catalyst on porous nickel sheets, *Photochem. Photobiol.* **81** (2005) 352–357.
- [8] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. D. Paola, E. G. Lopez, V. Loddò, G. Marcý, L. Palmisano, M. Schiavello, Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis, *Catal. Today* **122** (2007) 118–127.
- [9] X. Deng, Y. Yue, Z. Gao, Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalysts by various preparations, *Appl. Catal. B-Environ.* **39** (2002) 135–147.
- [10] S. Köppen, W. Langel, Adsorption of small organic molecules on anatase and rutile surfaces: a theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 1907–1915.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515–582.
- [12] K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria, P. L. Yue, The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.* **219** (2003) 107–116

- [13] S. B. Kim, H. T. Hwang, S. C. Hong, Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas–solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Chemosphere* **48** (2002) 437–444.
- [14] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* **95** (1995) 735–758.
- [15] F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhöner, V. Simon, A. M. Braun, E. Oliveros, M.-T. Maurette, VOC photodegradation at the gas–solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine, *J. Photochem. Photobio. A* **132** (2000) 225–232
- [16] T. Sano, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst and parabolic trough concentrator, *Sol. Energy* **77** (2004) 543–552.
- [17] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, J. Z. Zhang, Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 770–776.
- [18] A. Verma, N.T. Prakash, A.P. Toor, An efficient TiO<sub>2</sub> coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, **109** (2014) 7-13
- [19] B. Tryba, Immobilization of TiO<sub>2</sub> and Fe–C–TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *J. Hazard. Mat.* **151** (2008) 623-627.
- [20] <https://www.bib.irb.hr/pretraga/?q=Brnardi%C4%872C+lvan+%28234421%29&by=author&pdf=1> (pristup internetu 23.08.2018.)
- [21] [https://tkojetko.irb.hr/documents/5319\\_111.pdf](https://tkojetko.irb.hr/documents/5319_111.pdf) (pristup internetu 20.08.2018.)
- [22] C. Nicolella, M. Rovatti, Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, *Chem. Eng. J.* **69** (1998) 119–126.
- [23] J. Taranto, D. Frocho T, P. Pichat, Modeling and optimizing irradiance on planar, folded, and honeycomb shapes to maximize photocatalytic air purification, *Catal. Today* **122** (2007) 66–77.
- [24] J. F. Wu, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor, *J. Photochem. Photobio. A* **170** (2005) 299–306.

- [25] G. E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2007) 1138–1154.
- [26] F. Taghipour, M. Mohseni, CFD Simulation of UV Photocatalytic Reactors for Air Treatment, *AIChE J.* **51** (2005) 3039–3047.
- [27] [http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zvd\\_teh\\_term\\_energ/katedra4/Inzenjerstvo\\_zastite\\_okolisa/8.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/8.pdf) (pristup internetu 20.08.2018.)
- [28] I. Ivić, J. Galović, Heterogena fotokatalitička razgradnja terbutilazina u otpadnim vodama, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
- [29] T. Matsunaga, H. Yamaoka, S. Ohtani, Y. Harada, T. Fujii, T. Ishikawa, High photocatalytic activity of palladium-deposited mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> fibers, *Appl. Catal. A: Gen.*, **351** (2008) 231–238.
- [30] Y. Paz, Composite Titanium Dioxide Photocatalysts and the “Adsorb & Shuttle” Approach: A Review, *Solid State Phenom.* **162** (2010) 135–162.
- [31] A. Norhidayaha, Lee Chia-Kuanga, M. K. Azharb, S. Nurulwahidab, Indoor Air Quality and Sick Building Syndrome in Three Selected Buildings, *Procedia Engineering* **53** (2013) 93-95.
- [32] <https://www.airoasis.com/> (pristup internetu 18.08.2018.)
- [33] [https://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalytic\\_water\\_splitting](https://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalytic_water_splitting) (pristup 20.08.2018.)
- [34] W. Y. Teoh, R. Amal, J. Scott, Progress in heterogenous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 629–639.
- [35] F. Akira, T. Rao, D. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C* **1** (2000) 1–21.
- [36] A. Masakazu, Utilization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in green chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 1265–1270
- [37] P. V. Kamat, Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 520–527.
- [38] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293** (2001) 269–271

- [39] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13669-13679.
- [40] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, Improved photocatalytic activity of Sn<sup>4+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *New J. Chem.* **28** (2004) 218-222.
- [41] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates, The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> rutile single crystals, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 52-57
- [42] <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvrti-215-216.pdf> (pristup internetu 29.08.2018.)
- [43] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B: Environ.*, **37** (2002) 1–15.
- [44] J. A. Ajona, A. Vidal, The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results, *Sol. Energy* **68** (2000) 109–120
- [45] J. Colina-M´arquez, F. MacHuca-Mart´inez, G. L. Puma, Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications. *Env. Sci. Tech.* **44** (2010) 5112–5120.

## 7. ŽIVOTOPIS

Karla Zadro [REDACTED] Osnovnu školu Ljudevita Gaja završila u Zaprešiću, a XVI. Gimnaziju u Zagrebu pohađala od 2010. do 2014. godine. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Ekoinženjerstvo, upisala je 2014. godine. Stručnu praksu odradila je u tvrtci Pliva d.o.o.

Od stranih jezika koristi se engleskim, njemačkim i španjolskim jezikom u govoru i pismu. U radu na računalu koristi Microsoft Office te programske pakete Matlab i Scientist.

Aktivno se bavi košarkom i redovito sudjeluje na Tehnologijadama.