

Utjecaj izvora zračenja za fotorazgradnju organskih onečišćivala

Grković, Ivor

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:730157>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

IVOR GRKOVIĆ

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Ivor Grković

Predao je izraden završni rad dana: 16. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Filip Car, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

IVOR GRKOVIĆ
UTJECAJ IZVORA ZRAČENJA ZA FOTORAZGRADNJU
ORGANSKIH ONEČIŠĆIVALA

ZAVRŠNI RAD

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

Zagreb, rujan 2024.

SAŽETAK

Onečišćenje okoliša odnosi se na unošenje stranih tvari, poznatih kao zagađivači, u okoliš u krutom, tekućem ili plinovitom obliku, bilo izravno ili neizravno. Ti zagađivači mogu postojati u koncentracijama koje predstavljaju rizik za ljudsko zdravlje i dobrobit drugih živih organizama. Osim toga, onečišćenje može dovesti do propadanja materijalnih dobara i pada kvalitete okoliša, utječući tijekom vremena na zrak, vodu, tlo i kulturnu baštinu. Fotokataliza ili fotokatalitička oksidacija predstavlja naprednu oksidacijsku tehniku koja se koristi za razgradnju i eliminaciju različitih zagađivača prisutnih u zraku i vodi. Ovaj proces koristi poluvodič kao katalizator, kisik kao oksidacijsko sredstvo i svjetlosno zračenje - ultraljubičaste zrake ili prirodno svjetlo - kao izvor energije koji aktivira katalizator. Na učinkovitost fotokatalitičke reakcije uvelike utječu valna duljina svjetlosne energije (fotona) i svojstva katalizatora. Tipično, poluvodiči se biraju kao katalizatori zbog svojih elektroničkih struktura osjetljivih na svjetlost, karakteriziranih i valentnom (VB) i vodljivom vrpcom (CB).

Cilj završnog rada je prikazati utjecaj izvora zračenja za fotorazgradnju organskih onečišćivala.

Ključne riječi: organska onečišćavala, zračenje, fotokataliza

SUMMARY

Environmental pollution refers to the introduction of foreign substances, known as pollutants, into the environment in solid, liquid or gaseous form, either directly or indirectly. These pollutants can exist in concentrations that pose a risk to human health and the well-being of other living organisms. In addition, pollution can lead to the deterioration of material goods and a decline in the quality of the environment, affecting over time air, water, soil and cultural heritage. Photocatalysis or photocatalytic oxidation is an advanced oxidation technique used to break down and eliminate various pollutants present in air and water. This process uses a semiconductor as a catalyst, oxygen as an oxidizing agent, and light radiation—ultraviolet rays or natural light—as the energy source that activates the catalyst. The efficiency of the photocatalytic reaction is greatly influenced by the wavelength of light energy (photons) and the properties of the catalyst. Typically, semiconductors are chosen as catalysts because of their light-sensitive electronic structures characterized by both valence (VB) and conduction bands (CB).

The goal of the final paper is to show the influence of radiation sources for the photodegradation of organic pollutants.

Keywords: organic pollutants, radiation, photocatalysis

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ORGANSKA ONEČIŠĆIVALA	2
3. FOTOKATALIZA.....	5
3.1. Heterogena fotokataliza	5
3.2. Fotokatalizatori.....	7
3.2.1. Aktivni fotokatalizatori u području UV-vis zračenja.....	11
3.2.2. TiO ₂ /CNT fotokatalizator.....	12
4. VRSTE FOTOKATALITIČKIH REAKTORA ZA RAZGRADNJU ORGANSKIH ONEČIŠĆIVALA	16
4.1. Monolitni reaktor s nanesenim slojem fotokatalizatora.....	18
4.2. Cijevni anularni reaktor.....	19
4.3. Reaktor s fluidiziranim (vrtložnim) slojem fotokatalizatora.....	20
4.4. Reaktor s optičkim vlaknima i rotirajućim diskom	21
4.6. Solarni fotokatalitički reaktor.....	23
5. IZVORI ZRAČENJA	25
5.1. Prirodni izvori zračenja.....	25
5.2. Umjetni izvori zračenja.....	27
5.2.1. UV lampe.....	27
5.2.2. Led izvori zračenja.....	28
5.2.3. Halogene lampe	29
6. ZAKLJUČAK	33
LITERATURA.....	34

1. UVOD

Brzo povećanje onečišćenja okoliša i industrijalizacija potaknula je napredak inovativnih i ekološki prihvatljivih tehnologija. Tradicionalne metode pročišćavanja otpadnih voda, koje obuhvaćaju kemijske, biološke i fizikalne procese, pokazuju inherentna ograničenja, posebice u njihovom oslanjanju na električnu energiju i druge izvore energije. Napredni oksidacijski procesi (AOP) pojavili su se kao učinkovita rješenja za eliminaciju otrovnih tvari, organskih zagađivača, pesticida, boja, farmaceutskih proizvoda i raznih drugih opasnih materijala prisutnih u vodi i zraku. Ove se metode odlikuju visokom učinkovitošću i minimalnim utjecajem na okoliš, olakšavajući oksidaciju i razgradnju brojnih organskih i anorganskih spojeva koje konvencionalne tehnike pročišćavanja vode često ne uspijevaju riješiti. AOP stvaraju hidroksilne radikale ($\cdot\text{OH}$), koji su visoko reaktivne vrste proizvedene primjenom energije zračenja, kemijskih reakcija ili električne energije. Ovi radikali se povezuju sa specifičnim zagađivačima, pokrećući oksidacijske reakcije koje u konačnici dovode do potpune mineralizacije u CO_2 , H_2O i mineralne kiseline u standardnim atmosferskim uvjetima. Dodatno, u usporedbi s alternativnim strategijama obrade otpadnih voda, napredni procesi oksidacije značajno ublažavaju proizvodnju i odlaganje sekundarnog otpada. Istaknuti primjeri AOP-a uključuju Fentonov proces, procese slične Fentonu, elektrolizu, sonolizu (ultrazvuk), ozonolizu i fotokatalizu.

Fotokataliza, prepoznata kao značajan napredni proces oksidacije, ima značajna obećanja za razgradnju zaostalih mikropolutanata, uključujući antibiotike, pesticide, hormone, deterdžente i metale, u otpadnoj vodi. Osim toga, učinkovita je u rješavanju problema s hlapljivim organskim spojevima (VOC), dušikovim i sumpornim oksidima, kao i drugim plinovitim zagađivačima poput metana (CH_4) i amonijaka (NH_3). Značajna prednost fotokatalize leži u pristupačnosti katalizatora i njihovom velikom potencijalu za industrijsku primjenu. Nadalje, svojstva fotokatalizatora mogu se općenito prilagoditi, dopuštajući modifikacije u širokom spektru vrijednosti, kao što je mijenjanje valne duljine fotoaktivacije pomoću tehnike dopinga.

2. ORGANSKA ONEČIŠĆIVALA

Ljudske aktivnosti doprinose prisutnosti različitih organskih tvari u vodi. Većina organske tvari pronađene u površinskim vodama potječe od razgradnje mikroorganizama ili biljnog materijala. Prisutnost organskih tvari u vodi općenito je nepoželjna zbog njihovog štetnog djelovanja na boju, miris i okus vode. Nadalje, ove tvari mogu potaknuti biološke promjene u vodoopskrbnim sustavima, poremetiti procese obrade, ometati uklanjanje željeza i mangana, poslužiti kao prekursori za stvaranje halogeniranih organskih spojeva tijekom dezinfekcije i mogu pokazivati toksična ili kancerogena svojstva. Nedavna istraživanja sve više ukazuju na to da određene komponente organskih tvari mogu biti otrovne ili kancerogene, ili se mogu transformirati u takve spojeve kroz kemijske interakcije unutar vodenog okoliša [1].

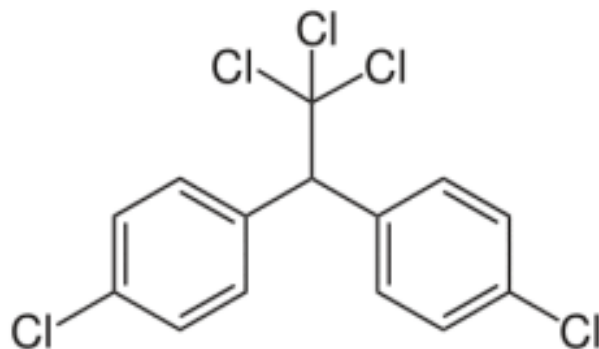
Napredak u suvremenoj industrijskoj praksi rezultirao je širenjem raznih toksičnih sintetičkih tvari koje karakterizira niska biorazgradivost, uključujući lijekove, predmete za osobnu njegu, boje i poljoprivredne insekticide. Ove tvari često zagađuju okolno tlo i otpadne vode. Tradicionalne tehnike pročišćavanja otpadnih voda pokazale su se skupima i neučinkovitima u uklanjanju ovih zagađivača. Postojani organski zagađivači (POPs) odnose se na one spojeve koji pokazuju značajnu otpornost na razgradnju putem fotolitičkih, bioloških i kemijskih procesa [1].

Primarne klasifikacije uključuju (poli)cikličke aromatske ugljikovodike i halogenirane ugljikovodike. Ovi spojevi pokazuju djelomičnu hlapljivost, što im omogućuje da se rasprše na značajne udaljenosti unutar atmosfere, bilo u plinovitom obliku ili adsorbirani na česticama. Postojani organski zagađivači (POPs) pretežno se sastoje od pesticida, iako mogu uključivati i dioksine, furane i razne druge industrijske nusproizvode. Tijekom 1998. godine, Ekonomska komisija Ujedinjenih naroda za Europu (UN-ECE) i Program Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP) uspostavili su početne protokole koji se odnose na POPs, s ciljem praćenja i ublažavanja onečišćenja okoliša ovim postojećim organskim zagađivačima [2].

Pesticidi obuhvaćaju niz kemijskih i mikrobioloških tvari koje se koriste za suzbijanje uzročnika biljnih bolesti, kao i za borbu protiv korova, štetnih insekata, grinja i drugih nametnika, ili za utjecaj na rast biljaka. Te su tvari dostupne u više formulacija, uključujući tekućine, praškove, granule, impregnirane kuglice, tablete, trake i koncentrate. Primarna im je primjena u poljoprivrednom sektoru, gdje služe za ublažavanje utjecaja raznih nametnika, uključujući glodavce, insekte i

bakterije, uz suzbijanje neželjenih biljnih vrsta, koje se obično nazivaju korovi [1]. S obzirom da izraz pesticid obuhvaća širok spektar sredstava za suzbijanje štetočina, često je preciznije koristiti specifičnu terminologiju koja odražava prirodu sredstva, kao što je insekticid (za ciljano djelovanje na insekte), herbicid (za inhibiciju rasta korova ili algi).) i fungicid (za suzbijanje gljivičnih organizama).

Insekticidi su kemijske tvari namijenjene uklanjanju i upravljanju populacijom insekata uz reguliranje njihove prisutnosti. Povijesno gledano, prije razvoja modernih sintetičkih insekticida, pojedinci su se oslanjali na prirodne alternative, poput duhana i dalmatinskog buhača, koji su i danas prepoznati. Uvođenje sintetskih insekticida počelo je s DDT-em, koji je doživio široku primjenu tijekom Drugog svjetskog rata. Unatoč tome što je bio najpriznatiji i najkorišteniji komercijalni insekticid svog vremena, izuzetna toksičnost, postojanost i otpornost na degradaciju DDT-a doveli su do njegove zabrane Stockholmskom konvencijom 1980-ih [2].

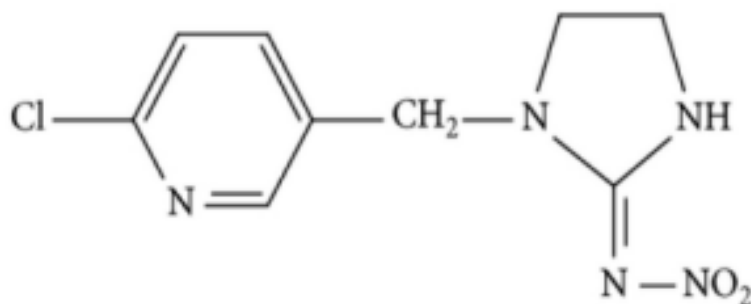


Slika 2.1. Strukturna formula DDT-a

Herbicidi su kemijske tvari koje pokazuju fitotoksična svojstva, posebno dizajnirane da inhibiraju rast korova i druge neželjene vegetacije. Dok mnogi od ovih agenasa posjeduju značajnu toksičnost, a neki su klasificirani kao kancerogeni, značajna prednost je što se većina razgrađuje tijekom procesa pripreme hrane i kuhanja. Mehanizam djelovanja herbicida uključuje poremećaj vitalnih staničnih procesa unutar biljaka, a oni se obično daju ili izravno na lišće ili u tlo, gdje ostvaruju svoje učinke kroz apsorpciju korijena [3].

Fungicidi služe kao sredstva za suzbijanje fitopatogenih gljiva i patogenih bakterija. Prvenstveno, ove tvari djeluju preventivno ciljajući i eliminirajući spore, međutim, oni se također mogu koristiti za kontrolu pojave bolesti. Njihova široka primjena izaziva značajnu zabrinutost zbog njihove visoke toksičnosti, pri čemu su neki spojevi klasificirani kao kancerogeni. Namjeravani ishod uporabe pesticida je selektivna inhibicija određenih organizama, koja se postiže njihovim utjecajem na biološke funkcije štetnika, posebice na određene biokemijske procese. Unatoč tome, izazov proizlazi iz činjenice da se analogni biokemijski procesi odvijaju u različitim živim organizmima, što dovodi do neželjenih štetnih učinaka na ne ciljane vrste, uključujući ljude. Pojedinci izloženi pesticidima mogu doživjeti niz zdravstvenih problema, uključujući rak, razvojne poremećaje, reproduktivne komplikacije i neurološka oštećenja [1, 3].

Neonikotinoidi predstavljaju novu klasu insekticida koji su prvi put sintetizirani 1985., a zatim predstavljani na tržištu 1991. Primarni i početni neonikotinoid koji je dobio registraciju od Agencije za zaštitu okoliša Sjedinjenih Država (USEPA) za primjenu pesticida je Imidakloprid. Dodatni članovi obitelji neonikotinoida uključuju acetamiprid, tiametoksam, tiakloprid, dinotefuran, klotianidin i nitenpiram [4].



Slika 2.2. Strukturna formula neonikotinoida

Imidakloprid je naširoko korišten insekticid koji djeluje kao neurotoksin za kontrolu različitih populacija insekata. Njegov mehanizam uključuje ometanje prijenosa živčanih signala unutar živčanog sustava insekata, posebno ometanjem nikotinskih živčanih putova. Ova opstrukcija uzrokuje nakupljanje acetilkolina, ključnog neurotransmitera, što u konačnici dovodi do paralize i često rezultira smrtnošću insekata. Kao jedan od najrasprostranjenijih insekticida na globalnoj razini, imidakloprid se može primijeniti kroz više metoda, uključujući ubrizgavanje, oblaganje i primjenu u obliku granula ili tekućina [1, 4].

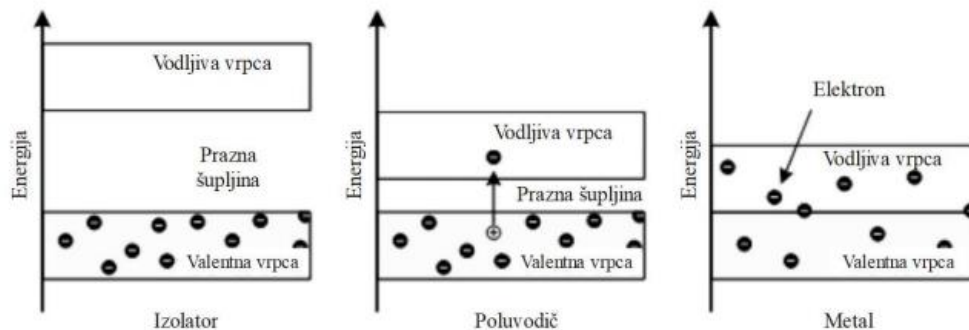
3. FOTOKATALIZA

Fotokataliza, također poznata kao fotokatalitička oksidacija, predstavlja naprednu tehniku oksidacije koja se koristi za razgradnju i eliminaciju različitih zagađivača prisutnih u atmosferskom i vodenom okolišu. Ova metoda koristi poluvodič kao katalizator, kisik kao oksidirajuću komponentu i svjetlosno zračenje - bilo ultraljubičasto ili prirodno sunčevo svjetlo - kao izvor energije koji aktivira katalizator [5]. Primjena fotokatalize prevladava u pročišćavanju zraka i vode, posebice unutar postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda i raznih industrijskih sektora, olakšavajući uklanjanje hlapivih organskih spojeva (VOC), sumpornih oksida (SO_x), dušikovih oksida (NO_x), nepoželjnih mirisa, ozona i mikroorganizama u vodi. Značajne prednosti fotokatalize uključuju potpunu mineralizaciju, ekonomičnost, male potrebe za energijom, rad pod blagim uvjetima temperature i tlaka te minimalne probleme vezane uz odlaganje otpada [6, 7]. Dvije osnovne vrste fotokatalize su heterogena i homogena [8].

3.1. Heterogena fotokataliza

Razlika u energetske razinama između vodljive ili valencijske vrpce naziva se zabranjena zona (E_g), što je značajka definiranja elektroničke konfiguracije poluvodiča. Energija potrebna za promicanje elektrona iz valencijske u vodljivu vrpcu ovisi o širini ove zabranjene zone. Materijali su kategorizirani u tri temeljne vrste na temelju karakteristika ove zabranjene zone (Slika 3) [8]:

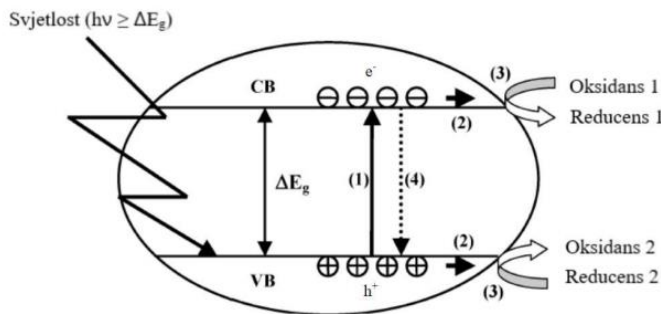
- Metali ili vodiči: $E_g < 1,0$ eV,
- Poluvodiči $E_g < 1,5-3,0$ eV,
- Izolatori: $E_g > 5,0$ eV.



Slika 3.1. Različiti tip materijala

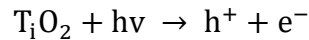
Heterogena fotokataliza odnosi se na katalitički mehanizam u kojem se odvija jedna ili više kemijskih reakcija, što rezultira stvaranjem parova elektron-šupljina na površini poluvodičkog materijala kada je izložen energiji zračenja. VB karakterizira se kao vrpca s najvećom energijom koji zauzimaju elektroni, dok CB predstavlja najnižu energetska vrpcu oslobođenu elektrona. Kao što je prikazano u modelu vrpce (Slika 3.2), kada je poluvodič izložen fotonima ($h\nu$) s energijom jednakom ili većom od energije razmaka, elektroni prelaze iz valencijske vrpce u vodljivu vrpcu, što dovodi do stvaranja para elektron-šupljina (1) [7, 9].

Nakon prijelaza na površinu poluvodiča (2), par elektron-šupljina ima sposobnost iniciranja redoks reakcija s adsorbatima koji posjeduju potreban redoks potencijal (3). Iz termodinamičke perspektive, šupljina valentne vrpce sposobna je oksidirati adsorbirane vrste, pod uvjetom da njezin redoks potencijal premašuje onaj adsorbiranih vrsta. Slično, elektroni u vodljivoj vrpce mogu olakšati redukciju adsorbiranih vrsta ako je njihov redoks potencijal niži od potencijala predmetnih tvari. U nedostatku adsorbata može doći do rekombinacije (4), što rezultira emisijom energije u obliku topline ili svjetlosti [7, 9].

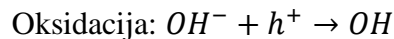


Slika 3.2. Shematski prikaz „modela vrpce“.

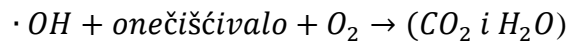
Izlaganje poluvodičkog fotokatalizatora, poput titanijevog dioksida (TiO_2), svjetlosnom zračenju ($h\nu$) i kisiku dovodi do razgradnje brojnih organskih zagađivača. Proces aktivacije TiO_2 ultraljubičastim (UV) zračenjem može se izraziti kao(1) [10]:



U ovoj kemijskoj reakciji vodikov ion (h^+) i elektron (e^-) služe kao moćni oksidacijski i redukcijski agensi. Procesi oksidacije i redukcije mogu se prikazati na sljedeći način (2,3) [10]:

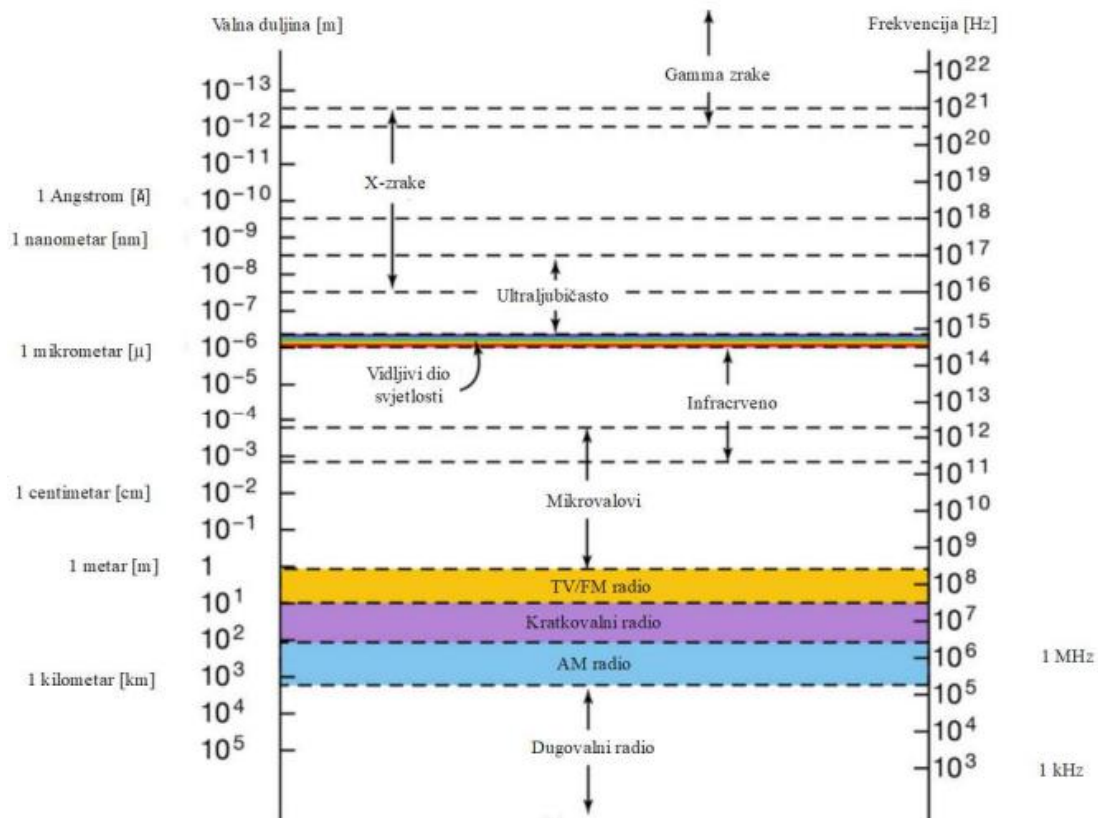


Hidroksilni radikali ($\cdot OH$), koji nastaju oksidacijom adsorbirane vode, služe kao glavni oksidansi u razgradnji organskih materijala. Dostupnost kisika igra ključnu ulogu u inhibiciji rekombinacije parova elektron-šupljina. Da bi fotokatalitički proces došao do kraja, proizvedeni krajnji proizvodi uključuju ugljični dioksid (CO_2) i vodu (H_2O) (4) [10].



3.2. Fotokatalizatori

Ultraljubičasto zračenje (UV) odnosi se na segment elektromagnetskog zračenja kojeg karakteriziraju valne duljine koje se kreću od približno 400 do 100 nanometara. Ono se kategorizira u tri vrste: UV-A, UV-B i UV-C. Među njima UV-C zrake predstavljaju najveći rizik; međutim, u potpunosti ih apsorbira Zemljina atmosfera. Nasuprot tome, UV-B zrake pretežno apsorbira atmosferski ozon. Vidljivi spektar zračenja, koji se proteže od 380 do 780 nanometara, također je oblik elektromagnetskog zračenja i definiran je kao zračenje vidljivo ljudskom oku. Elektromagnetsko zračenje postoji kao valovi s različitim valnim duljinama i frekvencijama, zajedno tvoreći elektromagnetski spektar (Slika 3.3) [11].



Slika 3.3. Elektromagnetski spektar

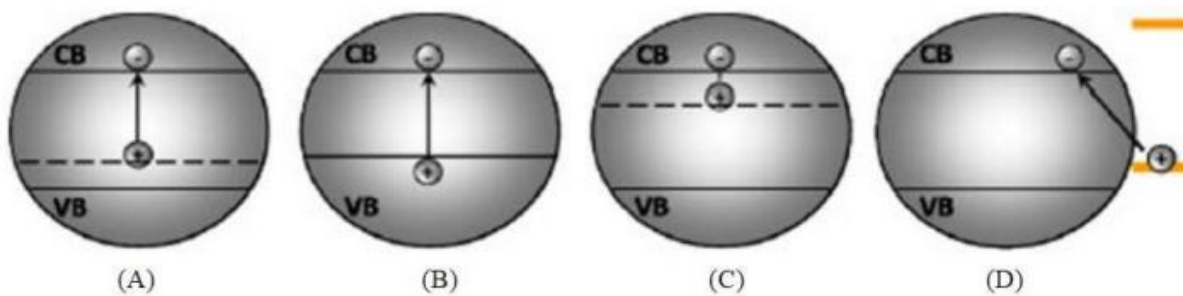
Fotokatalizatorski poluvodiči se intenzivno koriste zbog svoje sposobnosti iskorištavanja sunčeve energije za proizvodnju goriva poput vodika i za razgradnju zagađivača okoliša. Usprkos tome, učinkovitost fotokatalitičkih procesa ostaje ispod optimalne, prvenstveno zbog brze rekombinacije para elektron-šupljina i neadekvatne apsorpcije svjetlosti, osobito u vidljivom spektru. Fotokatalitički proces koji uključuje te materijale sastoji se od pet različitih faza [12]:

1. adsorpcija svjetlosti od strane poluvodičkog materijala,
2. generiranje para elektron-šupljina,
3. kretanje i rekombinacija para,
4. adhezija reaktanata,
5. pokretanje redoks reakcija na površini fotokatalizatora.

Većina fotokatalizatora ima široki propusni pojas, što ih čini učinkovitima samo unutar spektra ultraljubičastog (UV) zračenja. Na primjer, poluvodiči karakterizirani značajnom šupljinom i

bijelom bojom ne uspijevaju apsorbirati svjetlost u vidljivom spektru. S obzirom da UV zračenje čini samo 4% sunčeve svjetlosti (s valnim duljinama kraćim od 387 nm), značajan se naglasak stavlja na istraživanje i poboljšanje fotokatalizatora kako bi se omogućilo njihovo djelovanje unutar vidljivog spektra zračenja [8]. Svojstva poluvodiča mogu se poboljšati modifikacijom, što se može postići putem četiri temeljna pristupa (slika 6).

1. uspostavljanje lokaliziranog stanja točno na gornjem rubu valentne vrpce,
2. korištenje poluvodiča kojeg karakterizira smanjeni "band gap,"
3. stvaranje lokaliziranog stanja točno na donjem rubu vodljive vrpce,
4. provedba površinskih izmjena.



Slika 3.3. Načini modifikacije poluvodiča

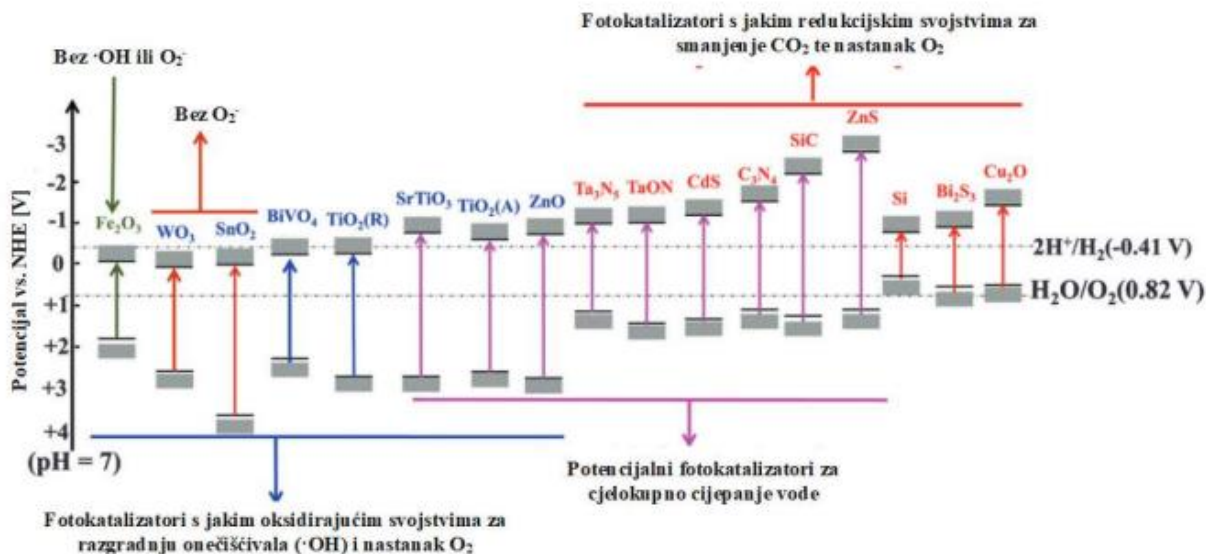
Razne tehnike koje se koriste u modifikiranju fotokatalizatora uključuju "dopiranje" metalnim ili nemetalnim elementima, "kodopiranje" korištenjem različitih kombinacija donorskih i akceptorskih materijala i stvaranje nanokompozita kombinacijom različitih fotokatalizatora. "Doping" se odnosi na proces uvođenja nečistoća u čisti poluvodič, koji učinkovito smanjuje "band gap" između valentne (VB) i vodljive vrpce (CB). Ovaj proces može uključivati ugradnju metala poput kobalta (Co), kroma (Cr), volframa (W), cinka (Zn) i željeza (Fe), kao i nemetala poput dušika (N), fosfora (P), sumpora (S), broma (Br) i joda (I). Rezultat je povećanje reakcije fotokatalizatora na vidljivo svjetlo, što je olakšano stvaranjem nove energetske razine, poznate kao stanje nečistoće, smještene između VB i CB [10].

Nasuprot tome, "kodopiranje" koristi različite kombinacije donorskih i akceptorskih materijala za daljnje smanjenje energije zabranjene zone (E_g), podizanjem ruba valentne vrpce i spuštanjem ruba vodljive vrpce, čime se proširuje aktivnost fotokatalizatora na širi raspon sunčevog zračenja.

Dodatno, stvaranje nanokompozita, koje uključuje integraciju različitih poluvodiča, predstavlja dobru strategiju za poboljšanje fotoreaktivnih karakteristika poluvodiča unutar vidljivog spektra. Poluvodiči odabrani za stvaranje nanokompozita trebali bi imati različite energije zabranjene zone. Obično se poluvodič karakteriziran većom šupljinom uparuje s onim koji ima manju šupljinu i negativniju razinu vodljive vrpce, što omogućuje elektronima iz vodljive vrpce poluvodiča s manjom šupljinom da migriraju u poluvodič s većom šupljinom. Značajni primjeri takvih kombinacija poluvodiča uključuju $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, CdS/TiO_2 i $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, za koje se pokazalo da značajno pojačavaju fotokatalitičku aktivnost nastalih nanokompozita [11].

Fotokatalizatori koji djeluju pod sunčevom svjetlošću igraju ključnu ulogu u eliminaciji organskih zagađivača iz okoliša. Idealni fotokatalizatori su oni koji su sposobni potpuno razgraditi zagađivače čak i pri niskim koncentracijama. Titanijev dioksid (TiO_2) je najkorišteniji fotokatalizator, prvenstveno zbog svoje pristupačnosti, stabilnosti i učinkovitosti. TiO_2 posjeduje značajnu energiju zabranjene zone, koja ograničava njegovu apsorpciju ultraljubičastog zračenja. Kako bi se iskoristio vidljivi spektar sunčeve svjetlosti, koji čini približno 43% ukupnog sunčevog zračenja, bitno je identificirati fotokatalizatore koji pokazuju aktivnost i učinkovitost u tom rasponu. Značajni istraživački naponi usmjereni su na napredak "druge generacije" TiO_2 i poluvodiča s užim šupljinama koji mogu učinkovito apsorbirati vidljivu svjetlost. Naime, fotokatalizatori koji su aktivni u vidljivom spektru ne moraju biti ograničeni na poluvodiče s uskom šupljinom; oni također mogu obuhvatiti poluvodiče s većim šupljinama u kombinaciji s nanočesticama plemenitih metala [13].

Poluvodiči, često oksidi kao što su WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 i CdS predlažu se kao alternativni fotokatalizatori (Slika 3.4). Zbog dostupnosti, netoksičnosti, stabilnosti, pobude elektrona pod vidljivim dijelom zračenja te puno manje zabranjene zone, željezov (III) oksid smatra se dobrim fotokatalizatorom [14].



Slika 3.4. Moguća primjena određenih fotokatalizatora

Osim toga, metalni oksidi igraju značajnu ulogu u suočavanju s ekološkim izazovima, prvenstveno zbog svoje sposobnosti stvaranja nositelja naboja nakon izlaganja svjetlu. Ovi materijali posjeduju prikladne elektroničke konfiguracije, učinkovite karakteristike apsorpcije svjetla i učinkovite sposobnosti prijenosa naboja. Tijekom proteklih nekoliko desetljeća ovi fotokatalizatori korišteni su za uklanjanje organskih onečišćivala iz otpadnih voda i hlapljivih organskih spojeva (VOC) iz atmosfere [8].

3.2.1. Aktivni fotokatalizatori u području UV-vis zračenja

Razni poluvodički spojevi, uključujući Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS , SiO_2 i TiO_2 , pokazali su obećavajuće fotokatalitičke karakteristike. Iako značajan dio istraživanja naglašava fotokatalizatore koji učinkovito djeluju unutar vidljivog spektra, kao što su $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i BiO_3 , TiO_2 i ZnO su se pokazali kao najstabilniji fotokatalizatori, što se pripisuje njihovoj izuzetnoj mehaničkoj, toplinskoj i kemijskoj otpornosti. Usprkos tome, aktivnost TiO_2 i ZnO ograničena je na ultraljubičasto područje, prvenstveno zbog značajnog energetskog jaza između njihove vodljivosti i valentne vrpce. Pretpostavlja se da bi prethodno spomenuti poluvodiči, koji posjeduju manje energetske praznine ili manje šupljine, teoretski trebali pokazati veću učinkovitost od TiO_2 i ZnO kada su izloženi vidljivom svjetlu. Međutim, to nije slučaj, jer su skloni foto-koroziji u vodenim sredinama, što je posljedica redoks reakcija i brze rekombinacije parova elektron-šupljina [14].

Modifikacije poput ugradnje nečistoća u strukturu rešetke TiO_2 i ZnO , proces poznat kao dopiranje, uvode dodatnu razinu energije između vodljive vrpce (CB) i valencijske vrpce (VB). Ova izmjena smanjuje energiju zabranjene zone (E_g), olakšavajući apsorpciju svjetlosti u vidljivom spektru. Fotokatalitička učinkovitost TiO_2 može se poboljšati integracijom ugljikovih nanomaterijala, koji se odlikuju svojom kemijskom inertnošću, stabilnošću i povoljnim električnim svojstvima. Materijali poput aktivnog ugljena, fulerena, ugljikovih nanocijevi (CNT) i grafena intenzivno se koriste u fotokatalitičkim primjenama zbog svoje visoke specifične površine i izvrsne mobilnosti nositelja naboja [16]. Ugljik igra ključnu ulogu u promicanju odvajanja para elektron-šupljina tijekom TiO_2 fotokatalize, što se pripisuje njegovom učinkovitom kapacitetu pohrane elektrona. Grafen oksid (GO) je prepoznat kao značajan fotokatalizator, koji se često koristi u kombinaciji s materijalima kao što su MnO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , MoS_2 i SnO_2 , zahvaljujući svojim povoljnim svojstvima koja pospješuju migraciju elektrona. Nadalje, fotokatalizatori na bazi bizmuta izazvali su interes zbog svoje hvalevrijedne kemijske stabilnosti kada su izloženi vidljivom svjetlu. Istraživanja su pretežno usredotočena na spojeve Bi^{3+} , uključujući Bi_2O_3 , BiVO_4 i $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, s obzirom na stabilnost iona Bi^{3+} . Dodatno, metalni sulfidi i srebrni ortofosfati pokazali su učinkovitost pod zračenjem vidljivim svjetlom, dodatno proširujući raspon učinkovitih fotokatalitičkih materijala [17].

Brojne studije istaknule su potencijal fotokatalizatora na bazi paladija, koji se pripisuje njihovoj niskoj toksičnosti, stabilnosti u fotokatalitičkim primjenama i općoj sigurnosti. Dokumentirana je pojačana fotokatalitička razgradnja modelnih zagađivača kao što su metilensko plavo (MB), urea i farmaceutski bezafibrat. Kao plemeniti metal, paladij se zahvaća s oksidima prisutnima na površini fotokatalizatora, učinkovito smanjujući pojasni razmak i time poboljšavajući fotokatalitičku izvedbu u ultraljubičastom (UV) i vidljivom (VIS) području spektra [18, 19].

3.2.2. TiO_2 /CNT fotokatalizator

Nanokompozitni sustav ugljične nanocijevi i titanijevog dioksida (CNT/ TiO_2) ima široku lepezu primjena, posebno u kontekstu ublažavanja onečišćenja okoliša. Titanijev dioksid (TiO_2) prepoznat je kao jedan od najučinkovitijih fotokatalizatora, a pripisuje se njegovim povoljnim svojstvima i sposobnosti eliminacije raznih organskih i anorganskih onečišćivala. Među dvije prevladavajuće kristalne strukture titanijevog dioksida—anataz i rutil—faza anataza pokazuje izrazito bolju

fotokatalitičku izvedbu u usporedbi s rutilom. Ova pojačana aktivnost prvenstveno je posljedica veće veličine energije zabranjene zone i povećane gustoće površinskih hidroksilnih skupina, koje pridonose smanjenju rekombinacije para elektron-šupljina. Nadalje, ugljikove nanocijevi (CNT) posjeduju izvanredne mehaničke karakteristike i veliku specifičnu površinu koja prelazi 150 m²/g. Oni također olakšavaju površinske kemijske modifikacije, omogućujući manipulaciju vrstama veza (bilo kemijski vezanih ili Van der Waalsovih) koje mogu djelovati s titanom. Kombinacija titanovih i ugljikovih nanocijevi rezultira značajnom površinom, promičući adsorpciju i organskih i anorganskih zagađivača [20].

AEROXID TiO₂ P25 jedan je od najčešće korištenih oblika titanijevog dioksida u fotokatalitičkim istraživanjima. Ovaj materijal se sastoji od miješanog sustava čestica, koji se sastoji od približno 75-80% anataza i 20-25% rutila, te posjeduje specifičnu površinu od oko 50 m²/g. Nanokompozit CNT-TiO₂ pokazuje složenu strukturu koja nudi dvije značajne prednosti. Prvo, veza ugljik-kisik-titan olakšava apsorpciju svjetlosti dužih valnih duljina, čime se povećava fotokatalitička učinkovitost. Drugo, elektronska svojstva ugljikovih nanocijevi (CNT) pozitivno pridonose ovom sustavu. Za procjenu stabilnosti Ti-O-C veza mogu se koristiti tehnike kao što su rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) [21].

Prevladavajući pristup za procjenu učinkovitosti nanokompozitnog fotokatalizatora uključuje praćenje vremenske varijacije u koncentraciji organske tvari pod ultraljubičastim (UV) zračenjem. Ova se procjena može provesti korištenjem boje ili modelnog onečišćivača, poput fenola. Razgradnja opasnih plinova, uključujući dušikove okside (NO_x), također se može postići, slijedeći Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam, koji sugerira eksponencijalni pad koncentracije tijekom vremena. Na brzinu i kinetiku reakcije utječu brojni čimbenici, uključujući koncentraciju specifičnih organskih spojeva, površinu i količinu fotokatalitičkih čestica, intenzitet UV svjetla, temperaturu i kemijski sastav organskog materijala. Posljedično, kritična metoda za kvantificiranje fotokatalitičke aktivnosti je usporedba relativnih vrijednosti sa standardom, često P25. Općenito, uočeno je poboljšanje fotokatalitičke učinkovitosti s povećanjem udjela ugljikovih nanocijevi (CNT) [22].

CNT može se transformirati u nanokompozite s titanom različitim metodologijama, a najzastupljeniji je sol-gel proces. Široko korištena konfiguracija uključuje vezanje nanočestica

titana na površine CNT-a, primarno postignuto nukleacijom i rastom titana na raspršenim nanocjevčicama unutar tekućeg medija. Ostale konfiguracije mogu uključivati potpuno oblaganje CNT-a titanovim dioksidom (TiO_2) ili ugradnju CNT-a unutar TiO_2 matrice. Sol-gel proces oblaganja CNT-a odvija se u tekućem okruženju, što predstavlja primarni izazov učinkovitog raspršivanja CNT-a u mediju kao što je alkohol (etanol ili izopropanol) koji sadrži TiO_2 . Tipični prekursori koji se koriste su različiti metalni alkoksidi, predstavljeni kao ($\text{R} - \text{O} - 4\text{Ti}$). Značajna karakteristika prekursora titanijevog alkoksida je njihova reaktivnost s vodom, što dovodi do stvaranja TiO_2 , koji je općenito amorfan na sobnoj temperaturi i može sadržavati manje količine anatazne faze. Titanijev izopropoksid je najčešće korišteni prekursor zbog svojih povoljnih svojstava, uključujući topljivost u alkoholima i manju osjetljivost na vlagu. Alternative kao što su titanijev tetraklorid i titanijev oksisulfat (TiOSO_4) također su korištene u sintezi čestica TiO_2 , dok je titanijev butoksid poznat po svojoj još nižoj osjetljivosti na vlagu. Međutim, njegova veća viskoznost može zakomplicirati otapanje u etanolu pri povišenim koncentracijama, čineći ga manje povoljnim izborom [22].

Korištenje prekursora u vodenom mediju zahtijeva disperziju ugljikovih nanocijevi (CNT) u vodi. To predstavlja izazov zbog hidrofobne prirode CNT-a, što dovodi do stvaranja velikih aglomerata koji se nastoje taložiti na dnu. Dodatno, kada se koriste hidrotermalne tehnike, CNT je primarno obložen titanovim tetrakloridom i TiOSO_4 . Bez obzira na primijenjene specifične uvjete, dobiveni proizvod pretežno se sastoji od amornog TiO_2 , uz nešto prisutnosti anataza. Za postizanje potpune kristalizacije premaza neophodna je toplinska obrada u rasponu od 300 do 500 °C u zračnoj atmosferi. Ovaj proces je ključan za sprječavanje oštećenja CNT strukture i za inhibiciju faznog prijelaza anataza u rutil [22].

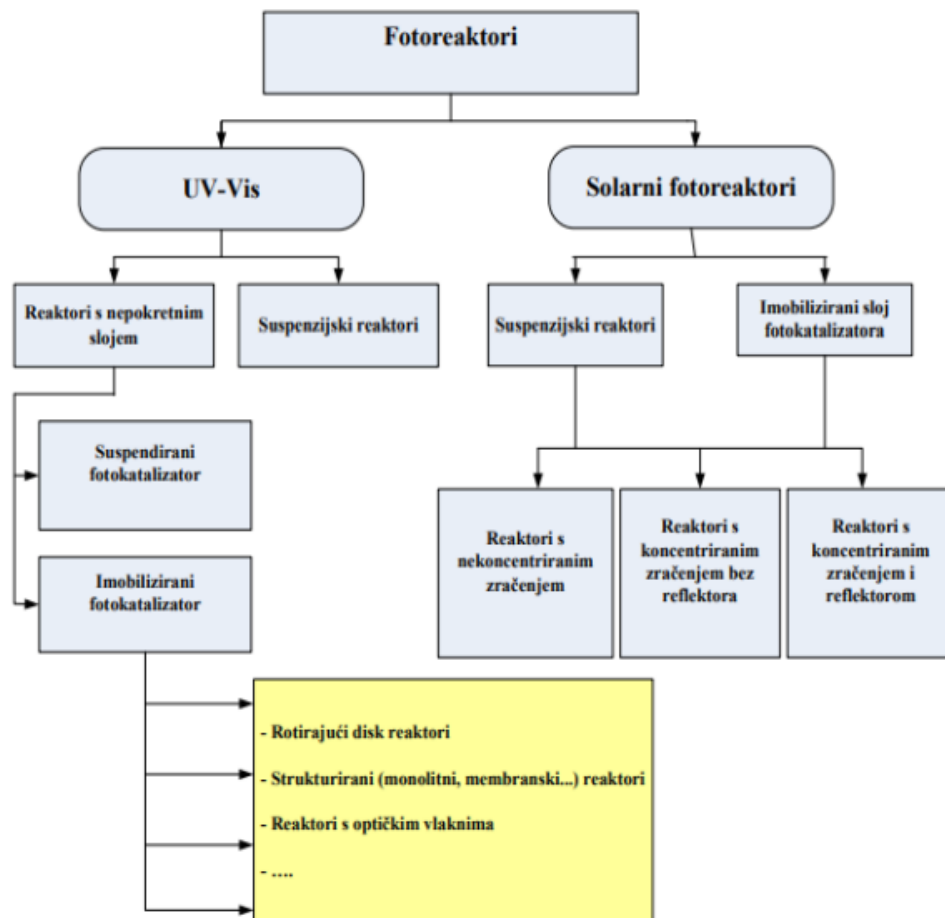
Kompozit CNT/ TiO_2 pretežno se koristi u sanaciji različitih bioloških, organskih ili anorganskih zagađivača prisutnih u vodi i zraku, kao i u pasivnoj dekontaminaciji površina. Što se tiče bioloških onečišćivala, bakterijske endospore karakteriziraju tri različita sloja, s istaknutim slojem proteina koji obavlja jezgru, što ometa napore dekontaminacije putem agresivnih kemikalija, toplinskih procesa i zračenja. U vodenim sredinama integracija CNT/ TiO_2 fotokatalizatora može poslužiti kao dopunska ili alternativna metoda različitim postojećim strategijama dezinfekcije. Uobičajene metode dezinfekcije u pročišćavanju vode uključuju kloriranje, ozonizaciju i ultraljubičasto zračenje, a sve one stvaraju snažna oksidirajuća sredstva koja učinkovito uništavaju

mikroorganizme. Unatoč tome, ove metode zahtijevaju značajan unos energije i stalni nadzor. Suprotno tome, CNT/TiO₂ sustavi mogu funkcionirati kao elastična rješenja koja zahtijevaju minimalno ili nikakvo održavanje.

Tehnika elektropredenja olakšava proizvodnju CNT/TiO₂ vlakana, pri čemu su čestice TiO₂ integrirane u izdužene niti ugljikovih nanocijevi (CNT) koje se lako mogu odvojiti. U postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda već postoje sustavi za ozonizaciju koji koriste ultraljubičasto (UV) zračenje za stvaranje reaktivnog ozona iz otopljenog kisika u svrhu dezinfekcije. Ugradnjom CNT/TiO₂ vlakana, postojeće UV lampe mogu se učinkovito koristiti za uklanjanje nepoželjnih kemikalija i bioloških onečišćivala. Nadalje, nanovlakna CNT/TiO₂ fotokatalizatora, stvorena elektropredenjem, mogu se koristiti u sustavima za pročišćavanje zraka kao zavjese. Iako su trenutni visokoučinkoviti filteri vješti u hvatanju malih zagađivača u zraku, uvođenje fotokatalitički aktivnih vlakana može povećati dugovječnost filtera i ublažiti rizik od sekundarne ponovne aerosolizacije organskih zagađivača ili bioloških agenasa tijekom održavanja ili zamjene [22]. Dodatno, sustav UV rasvjete mogao bi se integrirati za razgradnju organskih ili bioloških onečišćivala, čime bi se pomlađivali filteri i minimizirala učestalost njihove zamjene. Ugradnja CNT-a povećava fotokatalitičku učinkovitost TiO₂ unutar spektra vidljive svjetlosti, omogućujući postojećim sustavima rasvjete da pasivno i kontinuirano razgrađuju štetne mikrobe i anorganske boje.

4. VRSTE FOTOKATALITIČKIH REAKTORA ZA RAZGRADNJU ORGANSKIH ONEČIŠĆIVALA

Postoje različite izvedbe fotoreaktora za izvođenje fotokatalitičkih reakcija. Odabir odgovarajućeg dizajna fotoreaktora ovisi o specifičnim uvjetima pod kojima se proces provodi, kao i o namjeravanoj primjeni, posebno vrsti zagađivača koji se ciljano uklanjaju. U kontekstu fotokatalitičke razgradnje, fotoreaktori se mogu kategorizirati na temelju načina rada, geometrijske konfiguracije i položaja fotokatalizatora unutar reaktora. Šaržni reaktori i protočni reaktori razlikuju se prema načinu rada [21]. Pojednostavljena klasifikacija fotokatalitičkih reaktora, koja uključuje napredne dizajne kao što su reaktor s rotirajućim diskom i solarni reaktor, ilustrirana je na slici 4.1.



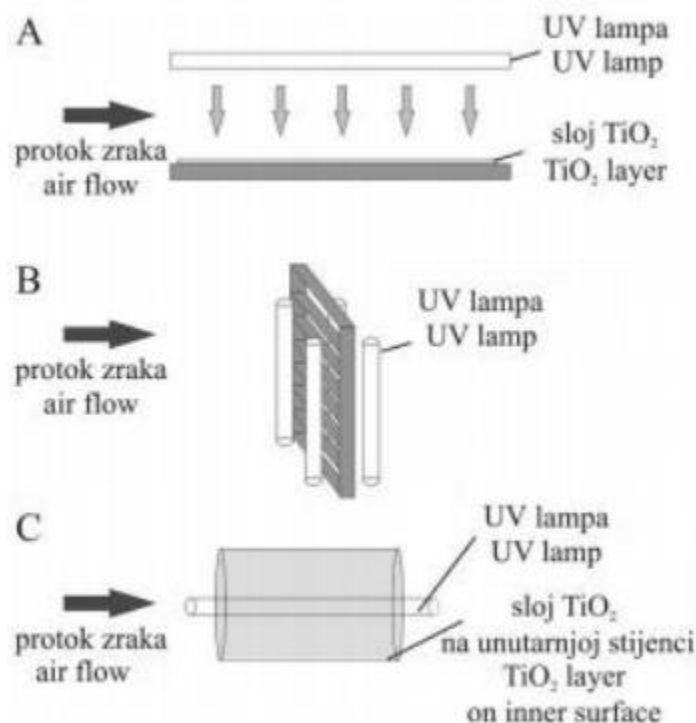
Slika 4.1. Podjela fotokatalitičkih reaktora

Fotoreaktori se mogu kategorizirati na temelju svoje geometrije u tri osnovne vrste: cijevni, anularni i pločasti. Klasifikacija se također proširuje na različite konfiguracije reaktora, koje ovise o vrsti korištenog fotokatalizatora i njegovom rasporedu unutar reaktora, što dovodi do brojnih izvedbi, uključujući sustave s fiksnim i pokretnim slojem. U početku je uspostavljena uporaba fotoreaktora s fluidiziranim slojevima i fiksnim slojevima, pretežno u cjevastim oblicima. Nakon toga se pojavio razvoj fotoreaktora s paralelnim pločama i različiti dizajni monolitnih fotoreaktora. Osim toga, postoje fotoreaktori karakterizirani stacionarnim slojem, plazma reaktori i oni koji uključuju propusni sloj, među ostalima [24].

TiO₂ fotokatalizator obično se koristi na čvrstom supstratu, bilo mobilnom ili stacionarnom. Značajne konfiguracije aplikacija fotokatalizatora uključuju tanki TiO₂ film pričvršćen na stijenu reaktora, kao što je unutarnja površina vanjske cijevi ili vanjska površina unutarnje cijevi u prstenastom reaktoru. Drugi primjeri uključuju sloj TiO₂ nanesen na porozni vlaknasti materijal, kao što su nanoporozni silikati ili tekstilna vlakna, inkapsulirani TiO₂ na zeolitima i TiO₂ nanesen na skup optičkih vlakana. Kotlasti reaktori uglavnom se koriste u laboratorijskim postavkama za procjenu učinkovitosti fotokatalizatora tijekom preliminarnih faza istraživanja ili za istraživanje kinetike reakcije [22]. U znanstvenoj literaturi kotlasti reaktori s recirkulacijom kategorizirani su kao kotlasti fotokatalitički reaktori. Iako dijele sličnosti s protočnim kotlastim reaktorima u stacionarnom i nestacionarnom načinu rada, temeljno su klasificirani kao kotlasti reaktori zbog svoje prirode zatvorenog sustava [24]. U fotokatalitičkim procesima, povećanje omjera recirkulacije rezultira smanjenjem otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom, čime se povećava brzina reakcije, budući da se međufazna difuzija i kemijske reakcije odvijaju uzastopno. Kada je omjer recirkulacije dovoljno visok u odnosu na brzinu fotokatalitičke reakcije, a konverzija reaktanata po prolazu kroz reaktor minimalna, karakteristike reaktora počinju nalikovati onima reaktora s protočnim kotlom. U recirkulirajućim reaktorima obično se postiže jednolika raspodjela reaktanata i produkata, što olakšava dobivanje pouzdanih kinetičkih podataka i opravdava upotrebu takvih dizajna reaktora u eksperimentalnim ispitivanjima.

Protočni reaktori obično se koriste u scenarijima koji uključuju trajni izvor onečišćenja. Ovi se reaktori često koriste u laboratorijskim postavkama, gdje se izlazni tok kontinuirano analizira korištenjem tehnika plinske kromatografije kao što su GC-MS, GC-FID i GC-TCD, kao i FTIR

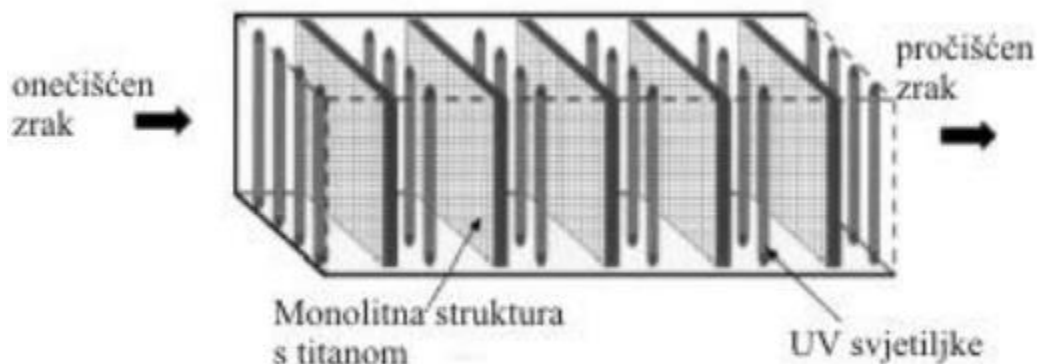
spektroskopije [24]. Dodatno, fotokatalitički reaktori mogu se kategorizirati na temelju karakteristika protoka reakcijske smjese, metode ozračivanja i položaja katalizatora (slika 4.2).



Slika 4.2. Shematski prikaz izvedbi fotokatalitičkog reaktora

4.1. Monolitni reaktor s nanesenim slojem fotokatalizatora

Sačasti monolitni reaktori povijesno su korišteni za obradu ispušnih plinova automobila i nastavljaju se koristiti u raznim primjenama, uključujući selektivnu katalitičku redukciju dušikovih oksida (NO_x) u postrojenjima za proizvodnju električne energije. Ovi se reaktori sastoje od višestrukih paralelnih kanala, obično promjera u milimetarskom rasponu, s oblikom poprečnog presjeka koji je općenito kvadratnog oblika [24]. Na stijenke ovih kanala nanosi se tanak sloj katalizatora. Monolitni reaktor nudi nekoliko prednosti, uključujući minimalni pad tlaka i visok omjer površine katalizatora i volumena reaktora; međutim, značajan nedostatak je izazov postizanja učinkovitog osvjetljenja katalitičkog sloja. Shematski prikaz monolitnog reaktora ilustriran je na slici 4.3.

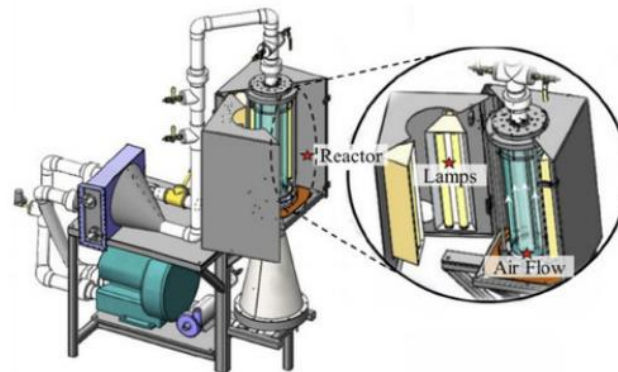
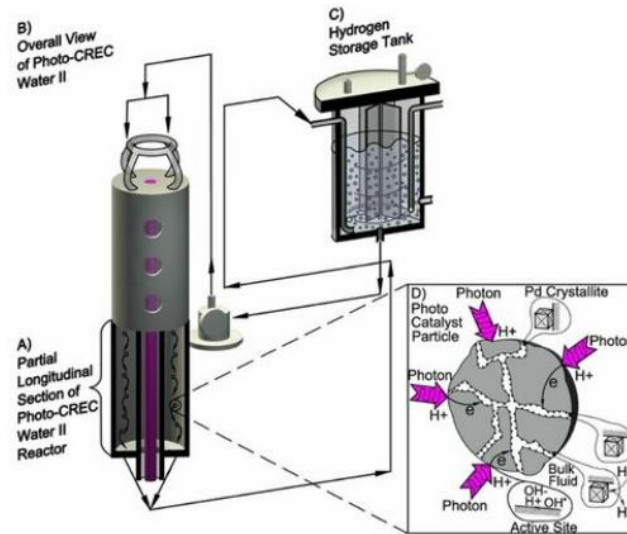


Slika 4.3. Monolitni reaktor

4.2. Cijevni anularni reaktor

Anularni reaktor predstavlja posebnu kategoriju cijevnih reaktora, karakteriziranih s dva koncentrična cilindra, obično izrađena od stakla, kroz koje reakcijska smjesa teče u prstenastom prostoru između njih. Tanak sloj katalizatora općenito je prevučen na unutarnju površinu vanjskog cilindra. Kako bi se osiguralo ravnomjerno zračenje unutar reaktora, UV lampa je smještena središnje unutar unutarnjeg cilindra. Alternativno, ako je UV lampa smještena izvana, katalizator se tada nanosi na vanjsku površinu unutarnjeg cilindra [24].

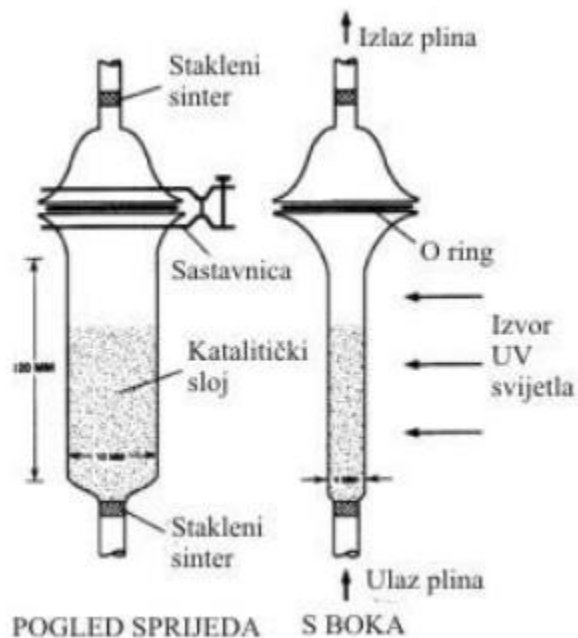
Anularni reaktor obično ima koncentrične cilindre izrađene od borosilikatnog stakla, materijala koji omogućuje prijenos ultraljubičastog (UV) zračenja. Značajan primjer ove vrste reaktora je foto-CREC-reaktor (slika 4.4.), koji je razvio Centar za inženjering kemijskih reaktora (CREC). Ovaj reaktor uključuje Venturijevu cijev, koja omogućava manji pad tlaka, a istovremeno osigurava ravnomjernu distribuciju svjetlosti preko fotokatalizatora, čime se povećava učinkovitost procesa. Venturijeva cijev sastoji se od četvrtasto upletenih optičkih vlakana koja su prožeta fotokatalizatorom. Dodatno, parabolični reflektori strateški su dizajnirani za optimalno postavljanje žarišne točke UV zračenja unutar reaktora [24].



Slika 4.4. Foto-CREC-reaktor

4.3. Reaktor s fluidiziranim (vrtložnim) slojem fotokatalizatora

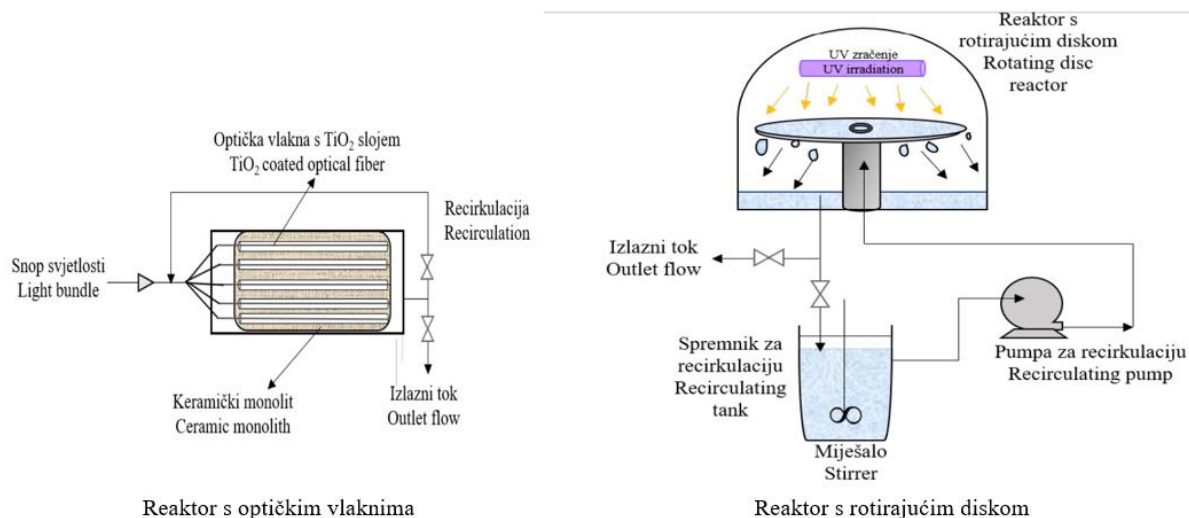
Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora projektiran je za prilagodbu znatnih količina dolaznog plina uz održavanje minimalnog pada tlaka i omogućavanje učinkovite interakcije između UV svjetla, krutih katalizatora i plinovitih reaktanata. Površina poprečnog presjeka na vrhu reaktora je 125% veća od one na dnu, izbor dizajna koji umanjuje rizik od uvlačenja katalitičkih čestica u struju otpadnog plina. Da bi se postiglo ravnomjerno osvjetljenje fluidiziranog sloja, koriste se kvarcni filteri. Dodatno, koristi se zrcalna kutija koja okružuje reaktor kako bi se smanjio gubitak svjetlosti i povećala učinkovitost reflektirane rasvjete. Slika 4.5 ilustrira reaktor opremljen fluidiziranim slojem fotokatalizatora [24].



Slika 4.5. Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora

4.4. Reaktor s optičkim vlaknima i rotirajućim diskom

Reaktor koji koristi optička vlakna pokazuje poboljšanu ujednačenost i superiornu distribuciju zračenja katalizatora unutar istog volumena reaktora u usporedbi s reaktorima s fiksnim slojem. Ugradnja optičkih vlakana omogućuje bolji prijenos tvari na katalitičku površinu, čime se postiže veća učinkovitost. Reaktor s rotirajućim diskom kategoriziran je kao imobilizirani fotoreaktor, što omogućuje jednostavno odvajanje i ponovnu upotrebu fotokatalizatora. Ovaj tip reaktora ima vodoravno orijentirani disk koji se okreće pomoću motora. Uzorak se uvodi u središte diska, gdje se brzo širi po površini diska, stvarajući tanki sloj tekućine koji je izložen UV svjetlu. Tanki sloj tekućine, u rasponu od 10 do 200 μm , u kombinaciji s rotirajućim diskom, potiče poboljšani prijenos mase i topline unutar reaktora. Koncept reaktora s rotirajućim diskom kao fotokatalitičkog reaktora prvobitno su predstavili Yatmaz i dr., koji su zaključili da turbulentni filmovi tekućine stvoreni u takvom reaktoru mogu ublažiti utjecaj prijenosa mase na cjelokupni fotokatalitički proces [25, 26].



Slika 4.6. Reaktor s optičkim vlaknima i rotirajućim diskom

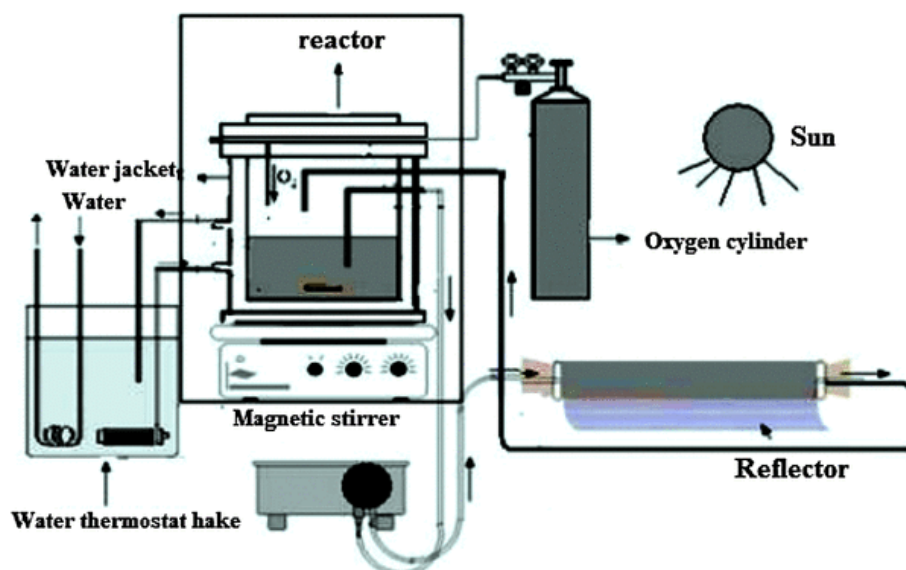
Boiarkina i sur. ispitali su kako protok reakcijske smjese utječe na fotokatalitičku razgradnju metilen plavog unutar ove konfiguracije reaktora. Proveli su komparativnu analizu karakteristika reaktora s rotirajućim diskom u odnosu na cjevasti (prstenasti) reaktor u kontekstu razgradnje metilenskog modrila putem fotokatalize [27]. U zasebnoj studiji, Zhang i sur. istražili su reaktor s rotirajućim diskom izvedenog s rotirajućim diskom koji stvara tanki sloj tekućine, olakšavajući učinkovitu proizvodnju fotona. Dodatno, ugradnja valovite površine povećava osvijetljeno područje i omogućuje ponovnu adsorpciju reflektiranih fotona [28].

U svom istraživanju Mirzaei i sur. istraživali su utjecaj različitih dizajna i konstrukcija reaktora s rotirajućim diskom na fotokatalitičku razgradnju fenola. Razvili su dva različita tipa reaktora: jedan s glatkim diskom, a drugi s perforiranim diskom. Nalazi su pokazali da povećanje brzine rotacije valovitog diska iznad 150 okretaja u minuti nije utjecalo na brzinu razgradnje fenola, pokazujući time da se ograničenja prijenosa mase smanjuju s višim brzinama rotacije. Dodatno, istraživači su procijenili učinak perforirane površine diska na dinamiku miješanja. Zaključili su da ova površina značajno pojačava miješanje fenola i prijenos mase, što dokazuje činjenica da je reakcija na valovitom disku završila 90 minuta ranije nego na ravnom disku [29]. Operativna složenost i ekonomska održivost ovih tipova reaktora znatno su inferiorni u odnosu na prstenasti reaktor, koji reaktor s rotirajućim diskom namjerava zamijeniti. To se prvenstveno pripisuje izazovima

povezanim s dizajnom i izborom materijala za pokretne (rotirajuće) komponente. Nedavno se povećao interes za procese fotokatalitičke razgradnje unutar reaktora s rotirajućim diskom, što je dovelo do porasta inženjerske literature posvećene istraživanju takvih sustava.

4.6. Solarni fotokatalitički reaktor

U posljednje vrijeme raste interes za mogućnosti homogene i heterogene solarne fotokatalize za proizvodnju kemikalija visoke čistoće i pročišćavanje otpadnih voda. Korištenje solarne energije za kemijsku sintezu ili sanaciju urbanih i industrijskih otpadnih voda predstavlja vrlo učinkovit i troškovno učinkovit pristup. Solarni fotoreaktori značajno se razlikuju od tradicionalnih kemijskih reaktora, pri čemu dizajn ovih fotoreaktora igra ključnu ulogu u učinkovitom prikupljanju sunčevog zračenja. U tom kontekstu, konvencionalni radni parametri reaktora, kao što su temperatura, tlak i miješanje, mogu imati manji značaj za optimizaciju fotokatalitičkih procesa [24]. Ključni izazov u dizajnu i skaliranju solarnih fotoreaktora koji koriste heterogene katalizatore je osiguravanje jednolike distribucije sunčevog zračenja unutar reaktora, što je komplicirano apsorpcijom, refleksijom i raspršivanjem zračenja od strane čestica katalizatora ili nosećeg materijala.



Slika 4.7. Solarni fotokatalitički reaktor

Neadekvatna raspodjela sunčevog zračenja na ulazu u fotoreaktor rezultira smanjenjem ukupne učinkovitosti fotokemijskog procesa. Prevelika koncentracija katalizatora može dovesti do povećane mutnoće unutar sustava, što sprječava ulazak značajnog dijela sunčevog zračenja u reaktor. Nasuprot tome, sposobnost homogenog fotokatalizatora da apsorbira sunčevu energiju ovisi o njegovoj molarnoj apsorpciji, faktoru koji se mora uzeti u obzir pri određivanju optimalne koncentracije katalizatora u odnosu na duljinu puta svjetlosti unutar fotoreaktora. Dodatno, duljina optičkog puta (OPL) kritično je razmatranje dizajna prirodnog solarnog fotoreaktora, budući da je bitno održavati jednolik OPL kroz cijeli tok i distribuciju toka fotona u svakom trenutku i na svim točkama unutar reaktora. Praktično, OPL manji od 20-23 mm je neizvediv zbog problema s padom tlaka, dok OPL veći od 50-55 mm predstavlja izazov za konstrukciju fotoreaktora koji mogu izdržati dovoljan pritisak bez potrebe za debelim staklenim stijenkama. [24]

5. IZVORI ZRAČENJA

Učinkovitost izlaganja svjetlosti na površini katalizatora predstavlja značajno ograničenje u primjeni fotokatalitičkih reakcija. Stoga je odabir odgovarajućeg izvora svjetla ključan za uspješno izvođenje ovog procesa. Različiti fotokatalizatori pokazuju različite kapacitete za apsorpciju svjetlosti, s energetske razinama razmaka u najčešće korištenim fotokatalizatorima usklađenim s energijom fotona u ultraljubičastom rasponu sunčevog zračenja. Naime, CdS i WO₃ su iznimke, jer mogu apsorbirati fotone iz vidljivog spektra; međutim, uz posebne modifikacije, drugi fotokatalizatori također mogu postići ovu značajku [30].

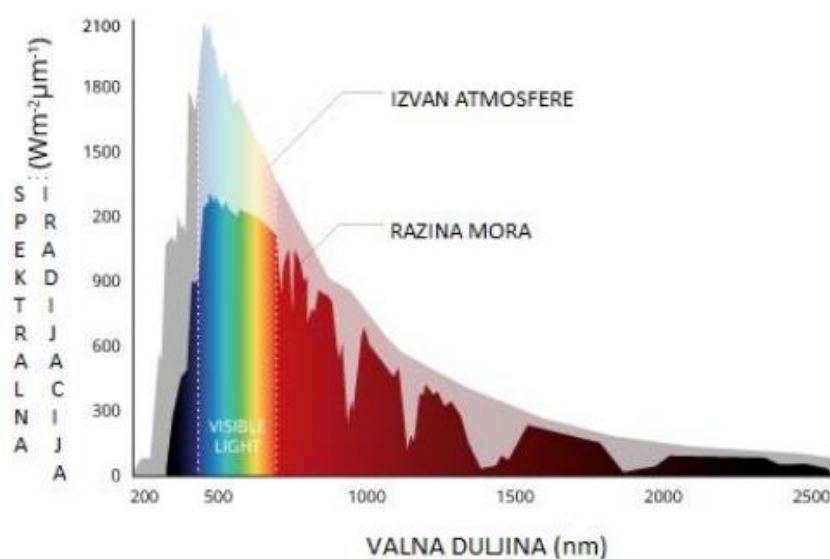
5.1. Prirodni izvori zračenja

Elektromagnetsko zračenje koje emitira Sunce, koje se obično naziva sunčevom svjetlošću, prolazi višestruke barijere prije nego što stigne do površine Zemlje. Nakon prolaska kroz vanjske slojeve Sunca i prostranstva međuplanetarnog prostora, to zračenje ulazi u Zemljinu atmosferu. Sunčevo zračenje je u osnovi oblik elektromagnetskog zračenja. Otprilike 26% energije koju emitira Sunce se reflektira ili raspršuje natrag u svemir od strane oblaka i atmosferskih čestica. Dodatnih 18% te energije apsorbira se unutar same atmosfere. Ozon ima ključnu ulogu u apsorpciji ultraljubičastog zračenja, dok su plinovi poput ugljičnog dioksida i vodene pare učinkoviti u apsorpciji infracrvenog zračenja [30]. Posljedično, oko 56% Sunčevog zračenja uspješno dopire do površine Zemlje. Međutim, dio te svjetlosti reflektiraju svijetle površine, kao što je snijeg, što rezultira time da je samo 48% dostupno za apsorpciju u kopnenom ili vodenom okruženju. Od zračenja koje dopire do površine, otprilike polovica se sastoji od vidljive svjetlosti, dok se druga polovica sastoji od infracrvene svjetlosti. Atmosfera također omogućuje prijenos radio valova s kraćim valnim duljinama, u rasponu od nekoliko milimetara do otprilike dvadeset metara. Važno je napomenuti da udjeli refleksije i apsorpcije mogu varirati ovisno o čimbenicima kao što su naoblaka i kut Sunca. U oblačnim uvjetima atmosfera može apsorbirati ili raspršiti čak 70% Sunčevog zračenja [30].

Sunčevo zračenje koje dopire do Zemljine površine može se kategorizirati u dva primarna oblika: izravno zračenje, koje dolazi kao koncentrirani snop, i difuzno zračenje, koje je rezultat svjetlosti koju su raspršile atmosferske čestice. Osim toga, manji dio ovog zračenja može se pripisati

refleksiji od raznih površina. Posljedično, sunčeva energija na Zemljinoj površini može se dobiti ili izravno od Sunca ili od raspršene svjetlosti.

Na slici 5.1, osjenčano područje dijagrama ilustrira količinu zračenja prisutnog izvan Zemljine atmosfere, koja je značajno veća od zračenja koje uspješno prodire kroz atmosferu. Važno je napomenuti da je zračenje na razini mora smanjeno u usporedbi s onim na višim nadmorskim visinama, budući da se dio svjetlosti apsorbira dok prolazi kroz atmosferu.



Slika 5.1. Ultraljubičasta i infracrvena svjetlost čini većinu zračenja koje dopiru do tla

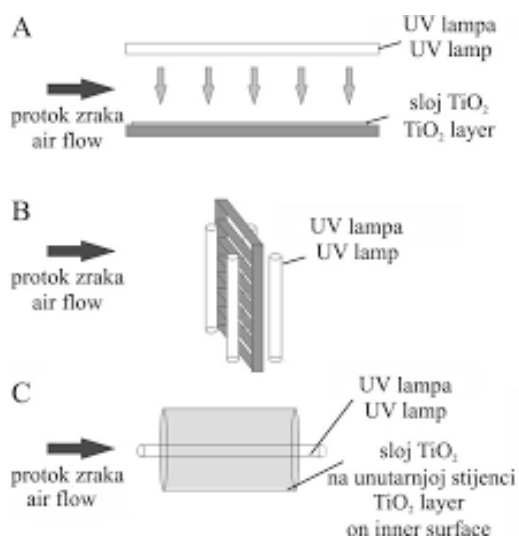
Infracrveno zračenje čini približno 52% Sunčevog elektromagnetskog spektra, pri čemu vidljivi spektar čini 43%, a ultraljubičasto zračenje čini preostalih 5%. Financijske implikacije korištenja sunčevog zračenja za fotokatalitičke procese općenito su povoljnije u usporedbi s umjetnim izvorima svjetlosti [31]. Međutim, kako bi se povećala učinkovitost fotokatalize, često je potrebna implementacija sofisticiranih solarnih sustava, što može dovesti do troškova koji premašuju one povezane s umjetnim izvorima zračenja. Nadalje, ograničena učinkovitost sunčevog zračenja i njegova neravnomjerna dostupnost na različitim geografskim lokacijama čine ga manje primjenjivom opcijom za fotokatalitičke primjene [30].

5.2. Umjetni izvori zračenja

Brojni umjetni izvori zračenja proizvode ultraljubičasto (UV) zračenje, posebice imajući u vidu da mnogi materijali koji se koriste kao fotokatalizatori specifično apsorbiraju ultraljubičasti segment sunčevog zračenja [31]. Fotokatalitički procesi obično koriste UV-A (315 – 400 nm) i UV-B (280 – 315 nm) valne duljine, dok su UV-C zrake (200 – 280 nm) općenito isključene iz praktičnih primjena zbog njihovog blokiranja raznim filterima i materijal fotoreaktora. Nadalje, UV-C zračenje predstavlja značajan rizik za vid [32].

5.2.1. UV lampe

U kontekstu heterogene fotokatalize, konvencionalne ultraljubičaste (UV) lampe koje se pretežno koriste uključuju živine i ksenonske žarulje niskog, srednjeg i visokog pritiska. Niskotlačne živine žarulje rade pri približnom tlaku od 1 Pa, emitirajući UV zračenje u rasponu valnih duljina od 185 do 254 nm. Ove su svjetiljke obično izrađene od topljenog kvarca ili mekog stakla, materijala koji mogu izdržati nisku radnu temperaturu svjetiljke, koja je ispod 50 °C [30]. Za razliku od njih, srednjetačne živine žarulje rade pri tlaku od 100 kPa i emitiraju UV zračenje valnih duljina od 250 do 600 nm, s radnom temperaturom od 500 do 950 °C. Zbog toga se proizvode od materijala koji pokazuju veću otpornost na povišene temperature. Visoki intenzitet zračenja ovih lampi omogućuje brzu eliminaciju patogenih mikroorganizama iz vode, međutim, značajan nedostatak je njihov relativno kratak vijek trajanja, koji ne prelazi 5000 sati [31].



Slika 5.2. UV lampa

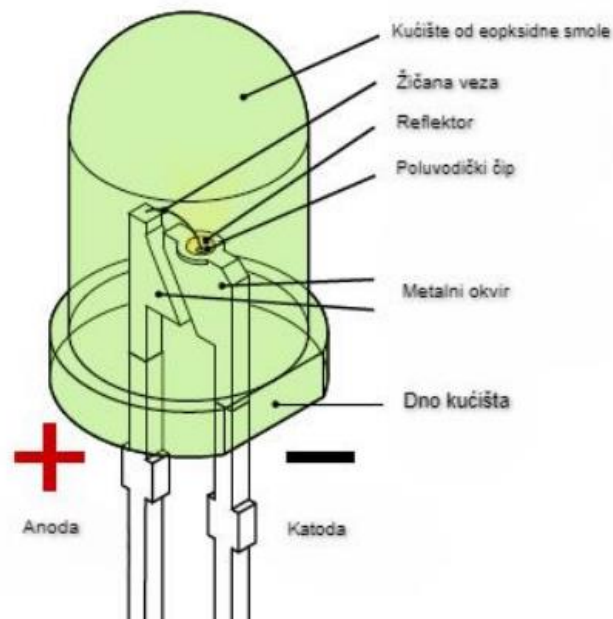
Osim radnog tlaka, živine žarulje mogu se kategorizirati na temelju valne duljine ultraljubičastog (UV) zračenja koje proizvode, što dovodi do klasifikacije kao crna svjetla i germicidne žarulje. Za crna svjetla karakteristično je emitiranje dugovalnih UV zraka, za razliku od germicidnih lampi koje emitiraju kratkovalno UV zračenje. Potonji su posebno učinkoviti za dezinfekciju vode, budući da visoka energija kratkovalnog UV zračenja može oštetiti DNK patogena koji se prenose vodom. Međutim, unatoč širokoj upotrebi, tradicionalne UV lampe imaju nekoliko nedostataka, uključujući ograničen životni vijek (manje od 12 000 sati), osjetljivost na lomljenje, opasnu prirodu žive koju sadrže i neučinkovitost u potrošnji energije. Posljedično, došlo je do pomaka prema korištenju naprednijih izvora zračenja, kao što su diode koje emitiraju svjetlost (LED) [32].

5.2.2. Led izvori zračenja

Svjetleće diode (LED) su izvori zračenja koji rade pomoću anorganskog poluvodiča, koji se sastoji od dva različita sloja: pozitivno nabijenog p-sloja, kojeg karakterizira pozitivno nabijena šupljina, i negativno nabijenog n-sloja, koji sadrži elektrone. Ovi slojevi olakšavaju stvaranje fotona. Kada se izvor napona primijeni na poluvodič, elektroni i šupljine se izbacuju iz n- ili p-sloja, što dovodi do njihove rekombinacije. Ovaj proces oslobađa energiju u obliku fotona. Valna duljina emitirane svjetlosti određena je energijom poluvodičkog razmaka, što omogućuje proizvodnju i ultraljubičaste i vidljive svjetlosti. Intenzitet emitirane svjetlosti izravno je proporcionalan primijenjenom naponu, dok je energija fotona obrnuto proporcionalna valnoj duljini emitiranog zračenja. Uobičajeni poluvodički materijali koji se koriste u diodama koje emitiraju svjetlost uključuju aluminijev nitrid (AlN), galijev nitrid (GaN) i njihove odgovarajuće legure [33].

Korištenje LED izvora zračenja doživjelo je značajan porast posljednjih godina, posebno s bijelim LED diodama koje emitiraju svjetlost, a koje se intenzivno koriste u općoj rasvjeti. Nasuprot tome, ultraljubičaste (UV) LED diode nalaze svoju primjenu u raznim područjima kao što su dezinfekcija vode, heterogena fotokataliza, fototerapija i forenzička analiza. Sve veća sklonost LED diodama može se pripisati nekoliko prednosti koje imaju u odnosu na tradicionalne izvore zračenja [34]. Konkretno, LED izvori zračenja pokazuju vrhunsku energetska učinkovitost, pretvarajući veći udio električne energije u svjetlosnu energiju u usporedbi s konvencionalnim svjetiljkama. Dodatno, njihova kompaktna veličina povećava njihovu praktičnost za različite primjene, dok njihov produljeni životni vijek koji često doseže stotine tisuća sati dodatno doprinosi njihovoj primjeni.

Nadalje, LED diode emitiraju svjetlost unutar užeg spektra koji je bliže energetskim razinama zabranjene zone fotokatalizatora, a njihov smanjeni kut emisije olakšava postizanje prostorno ujednačenog osvjetljenja.



Slika 5.3. LED dioda

Primjena LED izvora zračenja u heterogenoj fotokatalizi započela je nedugo nakon njihove šire primjene kao alternativnih rasvjetnih rješenja u raznim područjima. Iako je ovo područje relativno novo i nedovoljno istraženo, tradicionalne svjetiljke i dalje prevladavaju u praktičnim primjenama. Međutim, zbog brojnih prednosti povezanih s LED izvorima zračenja, očekuje se da će oni postati dominantan oblik izvora zračenja u budućnosti [35].

5.2.3. Halogene lampe

Halogene lampe predstavljaju naprednu verziju klasičnih žarulja sa žarnom niti, koje koriste halogene plinove, najčešće jod ili brom, kako bi produžile vijek trajanja i povećale učinkovitost svjetlosnog izvora. Temeljni princip rada ovih lampi leži u tzv. halogenom ciklusu. Kada se volframova nit zagrije, atomi volframa isparavaju i u kombinaciji s halogenim plinovima stvaraju hlapljive spojeve koji, za razliku od klasičnih žarulja, ne kondenziraju na stijenku lampe, već se

ponovno talože na nit. Ovaj ciklus produljuje životni vijek niti i sprječava zamagljivanje staklene stijenke žarulje, što omogućava rad pri višim temperaturama te povećava učinkovitost i intenzitet svjetlosti [36].

Halogene žarulje emitiraju širi spektar zračenja u usporedbi s klasičnim žaruljama sa žarnom niti, što uključuje vidljivi, infracrveni (IR), a ponekad i ultraljubičasti (UV) dio spektra [37]. Zbog toga se često koriste u industrijskim primjenama koje zahtijevaju intenzivno svjetlo, poput fotokemijskih reakcija, medicinskih uređaja i svjetlosnih sustava visoke preciznosti [38]. Osim toga, halogene žarulje često su primjenjivane u automobilskim farovima, kazališnoj rasvjeti i profesionalnim studijskim svjetiljkama zbog svoje sposobnosti da reproduciraju svjetlost sličnu prirodnom dnevnom svjetlu [37].



Slika 5.4. Halogena žarulja

U usporedbi s tradicionalnim žaruljama, halogene lampe imaju veći energetska učinak i do 30% bolju učinkovitost [39]. Također, emitiraju svjetlost veće svjetline uz istu potrošnju energije, ali i višu temperaturu boje, što rezultira bijelim i prirodnijim svjetlom. Međutim, ove lampe troše više energije od LED izvora svjetlosti i imaju kraći vijek trajanja, u prosjeku između 2.000 i 4.000 sati [39]. Zbog rada pri visokim temperaturama, njihova uporaba može uzrokovati veću potrošnju energije i emisiju topline [40].

S obzirom na njihovu relativno kratku trajnost i veće operativne troškove u usporedbi s novijim tehnologijama poput LED dioda, halogene lampe postupno gube na popularnosti. Europska unija je 2018. godine uvela zabranu prodaje većine halogenih žarulja zbog njihove neučinkovitosti u odnosu na LED izvore svjetlosti. Ipak, halogene lampe i dalje nalaze primjenu u specifičnim nišama, poput profesionalne rasvjete i određenih medicinskih i znanstvenih aplikacija.

5.2.4. Deuterijske lampe

Deuterijske lampe su vrsta plinskih svjetiljki koje koriste deuterij, izotop vodika, kao plin za stvaranje kontinuiranog ultraljubičastog (UV) zračenja. Ove lampe se često koriste kao izvori zračenja u spektroskopskim analizama zbog svoje sposobnosti da emitiraju kontinuirani spektar u UV području od oko 160 do 400 nm [41]. Deuterijske lampe funkcioniraju tako da električni luk prolazi kroz plin deuterij pri niskom tlaku, uzrokujući da atomi deuterija emitiraju UV zračenje . Takva svjetlost je izuzetno stabilna i nudi visoku preciznost, što ih čini idealnim za znanstvene instrumente poput UV-vidljivih spektrofotometara [42].



Slika 5.5. Deuterijska lampa

Jedna od ključnih prednosti deuterijskih lampi je njihov kontinuirani spektar u UV rasponu, koji je značajno širi i stabilniji u usporedbi s drugim UV izvorima, poput halogenih ili živinih svjetiljki [43]. Također, emitiraju relativno malu količinu vidljive svjetlosti, što dodatno poboljšava njihovu učinkovitost u UV analizama .

Iako su deuterijske lampe izuzetno pouzdane, imaju ograničen vijek trajanja od oko 1.000 do 2.000 sati [44]. S vremenom dolazi do smanjenja intenziteta zračenja, što može utjecati na točnost

mjerenja u spektroskopskim uređajima. Zbog toga se redovito koriste zamjene, osobito u osjetljivim znanstvenim aplikacijama [45]. Ipak, njihova pouzdanost i sposobnost da pruže stabilno UV zračenje i dalje ih čine važnim dijelom opreme u laboratorijima širom svijeta .

Nedostatak deuterijskih lampi, slično kao i kod halogenih, osim ograničenog trajanja, leži u njihovoj relativno visokoj cijeni i potrošnji energije, što ih čini skupljim rješenjem u usporedbi s novijim tehnologijama poput LED izvora UV svjetla [38]. Unatoč tome, zbog njihove nepobjedive stabilnosti i širokog UV spektra, one i dalje ostaju zlatni standard u UV spektroskopiji [43].

6. ZAKLJUČAK

Izvori zračenja igraju ključnu ulogu u fotorazgradnji organskih onečišćivala. Razvoj učinkovitijih izvora zračenja može značajno unaprijediti tehnologije za obradu otpadnih voda i smanjenje ekoloških prijetnji. Sunčeva svjetlost, kao prirodan izvor zračenja, može se koristiti u vanjskim sustavima za fotorazgradnju, što proces čini ekološki prihvatljivijim. U usporedbi s prirodnim izvorima, poput sunčeve svjetlosti, umjetni izvori pružaju konstantan i pouzdan izvor energije, neovisno o vanjskim uvjetima poput vremena ili doba dana. Dok sunčeva svjetlost ima širi spektar zračenja, umjetni izvori se mogu prilagoditi specifičnim valnim duljinama koje su najučinkovitije za razgradnju određenih spojeva. Umjetni izvori često omogućuju brže reakcije zbog višeg intenziteta zračenja. Ipak, prirodni izvori poput sunca su održiviji jer ne zahtijevaju dodatnu energiju za svoj rad. Određeni umjetni izvori zračenja od kojih su najkorišteniji LED izvori zračenja i UV lampe imaju prednosti za primjenu u specifičnim postupcima te izbor izvora zračenja ovisi o prirodi onečišćivala.

LITERATURA

[1] Višić, K., Vojnović, B., Pušić, T., Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil*, 64 (2015) 109-121.

[2] Kaštelan-Macan, M., Petrović, M. *Analitika okoliša*, Hinus, Zagreb, 2013.

[3] Herceg, N., *Okoliš i održivi razvoj*, Synopsis, Zagreb, 2013.

[4] Vančik, H., *Temelji organske kemije*, TIVA tiskara, Varaždin, 2012.

[5] Čatić, I. *Tehnika, Zaštita okoliša i zdravlja*, Graphis, Zagreb, 2008.

[6] Udovičić, B. *Čovjek i Okoliš*, Kigen, Zagreb, 2009.

[7] Jović F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (2011) 387-403

[8] Mills, S.K. Lee, A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, *J. Photoch. Photobio. A* 152 (2002) 233–247.

[9] Paz, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents'overview, *Appl. Catal.* (2010) 448–460

[10] Raupp, G. B., Alexiadis, A., Hossain, M. M., Changrani, R. Firstprinciples modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification, *Catal. Today* 69 (2001) 41–49.

[11] Chatterjee, D., Dasgupta, S. Review: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photoch. Photobio. C* 6 (2005) 186–205.

[12] Stokke, J. M., Mazyck, D. W., Wu, C. Y., Sheahan, R. Photocatalytic oxidation of methanol using silica-titania composites. *Health & Environmental Research Online*, 25 (2006) 312-318.

[13] Gaya, U.I., Abdullah, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.

- [14] Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., Huo, P., A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2) (2022) 178-214.
- [15] Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., Solar-TiO₂ immobilized photocatalytic reactors performance assessment in the degradation of methyl orange dye in aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16 (2021) 100514.
- [16] Mendaš Starčević, G., *Pesticidi u okolišu*, *Priroda*, 1057 (2017) 30-33.
- [17] Štrkalj, A., *Onečišćenje i zaštita voda*, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [18] Suty, H., C. De Traversay, and M. Cost, Applications of advanced oxidation processes: present and future, *Water Science and Technology*, 49(4) (2004) 227-233.
- [19] Zhang, Y., Sillanpää, M., Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, *Adv. Water Treat.*, Elsevier, 2020, str. 289–366.
- [20] Parsons, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2004.
- [21] Jeong, J., Sekiguchi, K., Sakamoto, K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources, *Chemosphere* 57 (2004) 663–671.
- [22] Keller, N., Barraud, E., Bosc, F., Edwards, F., Keller, V. On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO₂, *Appl. Catal. B-Environ.* 70 (2007) 423–430.
- [23] Demeestere, K., Visscher, A. D., Dewulf, J., Leeuwen, M. V., Langenhove, H. V. A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas-phase, *Appl. Catal. B-Environ.* 54 (2004) 261–274.
- [24] Periša, M. *Kromatografsko određivanje fotorazgradnih produkata farmaceutika u okolišu*, disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2015.

- [25] Mirzaei, M., Dabir, B., Dadvar, M., Jafarikojour, M. An investigation into the photocatalysis of phenol using a spinning disc photoreactor immobilized with TiO₂ nanoparticles: hydrodynamic modeling and reactor optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017
- [26] Yatmaz, H., Wallis, C., Howarth, C. The spinning disc reactor– studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor. *Chemosphere*. 42 (2001) 397-403.
- [27] Boiarkinaa, S. Pedronb, D. A. Pattersona, An experimental and modelling investigation of the effect of the flow regime on the photocatalytic degradation of methylene blue on a thin film coated ultraviolet irradiated spinning disc reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 14–24
- [28] Zhang, L., Anderson, W.A., Zhang, Z.J. Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 121 (2016) 125–134.
- [29] Mirzaei, M., Jafarikojour, M., Dabir, B., Dadvar, M. Evaluation and modeling of a spinning disc photoreactor for degradation of phenol: impact of geometry modification, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017.
- [30] Batuira, M., da Costa, F., Araujo, A. L. P., Padrão, S. P., Bonaventura, R. A. R., Dias, M. M., Lopes, J. C. B., Vilar, V. J. P., Effect of Catalyst Coated Surface, Illumination Mechanism and Light Source in Heterogeneous TiO₂ Photocatalysis using a Mili-Photoreactor for nDecane Oxidation at Gas Phase, *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) 560-568.
- [31] Tokode, O., Prabhu, R., Lawton, L.A., Robertson, P.K.J., UV LED Sources for Heterogeneous Photocatalysis u: *Environmental Photochemistry Part III. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, 35 (2014) 159-179.
- [32] Francis, A., Shanmuga Priya, S., Harish Kumar, S., Sudhakar, K., Tahir, Muhammad, A review on recent developments in solar photoreactors for carbon dioxide conversion to fuels, *Journal of CO₂ Utilization* 47 (2021) 101515.
- [33] Bayarri, B., Abellán, M. N., Giménez, J., Esplugas, S., Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today*, 129 (2007) 231-239.
- [34] Koutchma, T., *Basic Principles of UV Light Generation u: Food Plant Safety*, Elsevier, 2014.

- [35] Rajkhowa, S., Heat, solar pasteurization, and ultraviolet radiation treatment for removal of waterborne pathogens u: Waterborne Patogens, Elsevier, 2020.
- [36] Rea, M.S. The IESNA Lighting Handbook: Reference and Application. Illuminating Engineering Society of North America, 2000.
- [37] CIE Halogen Lamps in Lighting Applications. Commission Internationale de l'Eclairage. 2004.
- [38] Schubert, E. F. Light-Emitting Diodes. Cambridge University Press, 2006.
- [39] Bowers, J.E., & Hammer, R.J. . Energy Efficiency in Lighting Technologies. Journal of Illumination Science, 23(4), 2012., 567-574.
- [40] Mills, E. Lighting as a Tool for Reducing Energy Consumption. Energy Policy, 30(1), 2002., 25-37.
- [41] Meier, R.J. Deuterium Lamps in Analytical Chemistry. Applied Spectroscopy Reviews, 40(5), 2005. 347-366.
- [42] Griffiths, P.R. & Haseeth, J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. John Wiley & Sons, 2007.
- [43] Smith, B.C. Fundamentals of UV/Visible Spectroscopy. Analytical Chemistry Journal, 75(12), 2011. 125-136.
- [44] Schmidt, R.F. & Wilson, M.D. Lifetime and Efficiency of Deuterium Lamps in Analytical Applications. Spectroscopy, 21(5), 2009. 57-64.
- [45] Johnson, T.R. Understanding Light Sources: Deuterium and Tungsten Lamps. Journal of Instrumental Analysis, 33(2), 2014., 123-129.