

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klara Dunder

ZAVRŠNI RAD

:

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Klara Dunder**

Predala je izraden završni rad dana: 17. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

izv. prof. dr. sc. Erna Begović Kovač, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, 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: 20. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klara Dunder

**INTENZIFIKACIJA FOTOKATALITIČKIH PROCESA**

ZAVRŠNI RAD

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

izv. prof. dr. sc. Erna Begović Kovač

Zagreb, rujan 2024.

*Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru na na vodstvu, pomoći i strpljenju pri izradi ovog rada.*

*Hvala mojim prijateljima na podršci, razumijevanju i riječima ohrabrenja.*

*Najveće hvala mojim roditeljima na beskrajnoj ljubavi, snazi i vjeri zbog koje me nije bilo strah sanjati.*

## SAŽETAK

Fotokataliza je jedna od ekološki prihvatljivih tehnologija koja ima važnu ulogu u rješavanju globalnih ekoloških problema oslanjajući se na razvoj novih tehnologija. Danas sve više svjedočimo važnim dostignućima koji nadilaze “tradicionalno” kemijsko inženjerstvo, a obično se temelje na intenzifikaciji procesa. Intenzifikacija je pristup koji se pojavio kao posebna grana kemijskog inženjerstva, a može dovesti do uštede energije i smanjenja kapitalnih izdataka, te u konačnici ekološkim i sigurnosnim poboljšanjima postojećih procesa.

Ovaj rad daje pregled pojedinih metoda koje se koriste za intenzifikaciju fotokatalitičkih procesa u svrhu njihova poboljšanja.

Ključne riječi: Intenzifikacija procesa, napredni oksidacijski procesi, fotokataliza, titanijev (IV) oksid

## **ABSTRACT**

Photocatalysis is one of the eco-friendly technologies that plays an important role in solving global environmental problems by relying on the development of new technologies. Today, we are witnessing important new developments that go beyond “traditional” chemical engineering and are usually based on process intensification. Intensification is an approach that has emerged as a special discipline of chemical engineering and can lead to savings in energy and a reduction in capital expenditure, resulting in environmental and safety benefits as well.

This study provides an overview of certain methods used for the intensification of photocatalytic processes in order to improve them.

**Keywords:** Intensification of processes, Advanced oxidation processes, Photocatalysis, Titanium (IV) oxide

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ONEČIŠĆENJE VODA.....</b>	<b>2</b>
2.1. PROCESI OBRADNE OTPADNIH VODA .....	4
<b>3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI .....</b>	<b>6</b>
<b>4. FOTOKATALIZA.....</b>	<b>8</b>
4.1. MEHANIZAM FOTOKATALIZE .....	8
4.2 KINETIKA FOTOKATALIZE.....	10
<b>5. FOTOKATALIZATORI .....</b>	<b>12</b>
5.1. TITANIJEV (IV) OKSID .....	13
<b>6. FOTOKATALITIČKI REAKTORI .....</b>	<b>14</b>
6.1. CIJEVNI REAKTORI .....	14
6.1.1 MONOLITNI CIJEVNI REAKTOR .....	15
6.1.2. REAKTOR S FLUIDIZIRANIM SLOJEM FOTOKATALIZATORA.....	16
6.2. ANULARNI REAKTORI .....	16
6.3. PLOČASTI REAKTORI .....	17
<b>7. INTENZIFIKACIJA FOTOKATALITIČKIH PROCESA.....</b>	<b>18</b>
7.1. FOTOKATALIZA POTPOMOŽNUTA MEMBRANSKOM FILTRACIJOM.....	18
7.2. ELEKTROKEMIJSKI PROCES POVEZAN S FOTOKATALIZOM.....	20
7.3. FOTOELEKTROKEMIJSKA ČELIJA.....	21
<b>8. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>23</b>
<b>9. LITERATURA.....</b>	<b>24</b>

## 1. UVOD

Voda predstavlja jedan od osnovnih uvjeta za razvoj života na Zemlji. Uslijed ne toliko razvijene industrije u prošlosti, ali i malobrojnog stanovništva u odnosu na današnjicu- dostupnost prirodnih resursa bila je znatno veća. Posljedično tome, nije postojala svijest o onečišćenju vode koja je danas jedan od gorućih ekoloških problema [1].

Razvojem različitih industrijskih grana, uključujući prehrambenu, kemijsku, farmaceutsku, naftnu i tekstilnu, te ispuštanje njihovog otpada u okoliš, doprinosi se zagađenju. Nije samo industrija razlog uništavanja vodnih resursa. Problem predstavlja i urbanizacija, upotreba kemikalija u poljoprivredi i domaćinstvu, nepropisno odlaganje otpada, ali i prirodne katastrofe, poput vulkanskih erupcija na koje ne možemo utjecati.

Onečišćenje voda jedna je od najvećih prijetnji za ljusko zdravlje i okoliš. Obzirom kako može sadržavati mikroorganizme, toksine i kancerogene spojeve- uzrokuje razna akutna ili kronična oboljenja čime su najviše pogođene zemlje u razvoju. Upravo zato što je čista i pitka voda postala globalna briga od velike važnosti, sve više se pažnje pridaje istraživanju novih metoda za njeno pročišćavanje i borbu protiv globalnih energetske i ekološke krize [2].



## 2. ONEČIŠĆENJE VODA

Voda pokriva čak 71% Zemljine površine, ali većinski dio njene ukupne količine, odnosno 95.6%, otpada na oceane i mora. Time ostaje samo mali, ograničeni dio dostatan za ljudske potrebe koji se nepovratno smanjuje uslijed naglog rasta broja svjetske populacije i sve većeg iskorištenja resursa. Obzirom kako se sve više populacije suočava s nedostatkom vode ili će se tek suočiti u skorjoj budućnosti, ponovna uporaba voda postaje neophodna [3].



**Slika 2.1.** Primjer onečišćenje vode [4].

Prirodne vode dijelimo na: površinske vode (jezera, mora, rijeke, potoci) i podzemne vode (plitki i duboki vodonosnici). Zbog svoje lakše dostupnosti, površinske su vode jednostavnije za ljudsku upotrebu, a samim time su češće na udaru onečišćenja. Pod onečišćenjem vode se podrazumijeva bilo kakva promjena u biološkim, fizikalnim ili kemijskim svojstvima koja može biti posljedica ljudskog ili prirodnog utjecaja. Obzirom kako je voda temelj života, njeno onečišćenje se itekako osjeti u svim porama života. Osim ograničene konzumacije za piće, takva voda postaje manje pogodna i za upotrebu u kućanstvu, industriji, poljoprivredi i slično. Javlja se štetan utjecaj na zdravlje ljudi, životinja, ali i čitav ekosustav [6,7].

Prema načinu unošenja u vodeni ekosustav, izvore onečišćenja dijelimo na [8]:

- Točkasti- izvori onečišćenja koji se vrlo lako mogu identificirati, odnosno svi vidljivi prijenosi iz kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju iz cijevi, odvoda, kanala, kontejnera i sl. Tu ubrajamo otpadne vode iz kućanstva i industrije (rafinerije, rudnici, elektrane, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda i sl.)
- Raspršeni- izvori gdje onečišćenje proizlazi iz većeg područja čovjekovog djelovanja; nema konkretnu točku ulaska u vodene tokove. Najčešći primjer su prometne ili građevinske infrastrukture, poljoprivreda.
- Izvanredni- izvori koji nastaju zbog prirodnih nepogoda
- Ostali- izvori onečišćenja u koje ubrajamo odlagališta otpada, skladišta opasnih i štetnih tvari

Prema onečišćenosti, otpadne vode dijelimo na [5]:

- slabo onečišćene
- srednje onečišćene
- jako onečišćene

Prema podrijetlu, otpadne vode dijelimo na [5]:

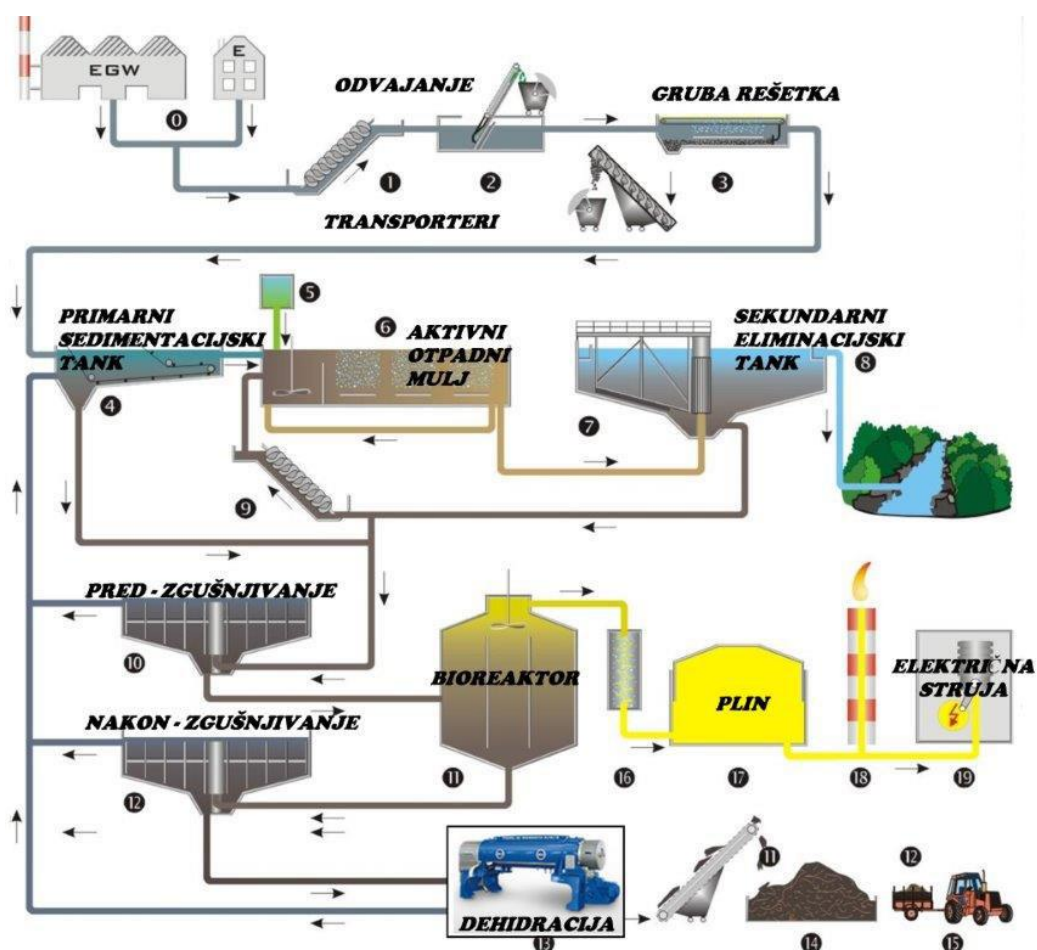
- komunalne
- industrijske

Spojevi poput pesticida, herbicida, farmaceutika, insekticida, policikličkih aromatskih ugljikovodika, azo-bojila su neki od najčešćih uzročnika onečišćenja voda. U njih dopijevaju uglavnom iz industrijskih postrojenja i predstavljaju prijetnju za okoliš. Velika zabrinutost za ekosustav je potpuno opravdana, obzirom na činjenicu kako se zbog onečišćenja ugrožavaju živa bića koja obitavaju u okolišu [9].

## 2.1. PROCESI OBRADE OTPADNIH VODA

Neke od glavnih vrsta otpadnih voda su: komunalne, industrijske i poljoprivredne. U današnje vrijeme, sve se veća pažnja pridaje njihovom prikladnom upravljanju i zbrinjavanju, kao i obradi prije ispuštanja u vodotoke.

Procesi obrade otpadnih voda podrazumijevaju pretvaranje otpadne vode u korisnu otpadnu vodu (bez zanemarivih zdravstvenih i ekoloških problema), koja se zatim vraća natrag u vodotok, drugim riječima može se ponovno upotrebljavati. Infrastruktura, odnosno uređaji za pročišćavanje klasificiraju se na temelju vrsta otpadnih voda koje je potrebno pročistiti. U industrijaliziranim zemljama, klasično postrojenje za obradu otpadnih voda sastoji se od primarnog, sekundarnog i tercijarnog stupnja.



Slika 2.2. Postupak pročišćavanja otpadnih voda [10].

## PRIMARNI PROCESI

Primarni procesi služe za uklanjanje krutih čestica koje mogu plutati, biti otopljene ili suspendirane u vodi. Koriste se mehaničkim barijerama poput filtera, rešetki, sita, membrana, ali i prirodnim silama kao što su gravitacija, električno privlačenje, Van der Waalove sile. Prilikom primarnog procesa, ne dolazi do promjene kemijske strukture onečišćujućih tvari u vodi.

Sedimentacija se ubraja u primarni proces otpadnih voda. Temelji se na razdvajanju krutih tvari iz otpadnih voda pod djelovanjem sile gravitacije- zbog razlika u gustoći. Proces se odvija u separatorima u kojima se teže krute tvari akumuliraju na dnu.

Filtracija se također ubraja u primarni proces obrade voda. Krutine koje su prisutne u koloidnim suspenzijama se uklanjaju postupkom filtracije kroz mehaničke barijere- filtre. Filtre karakteriziraju otvori čija je veličina manja od veličine čestica, stoga one zaostaju na njemu.

## SEKUNDARNI PROCESI

Slijede nakon primarnog procesa i uloga im je smanjenje količine nečistoća u vodi. Cilj sekundarne obrade procesa jest pripremiti vodu za daljnju obradu u tercijarnom postupku.

Oksidacija se ubraja u sekundarne procese obrade otpadnih voda. To je postupak kojim se smanjuje biokemijska (BPK) i kemijska (KPK) potrošnja kisika otpadne vode, smanjujući time i toksičnost pojedinih nečistoća. Može doći do pretvorbe nekih nečistoća u ugljikov dioksid, vodu i bio-krutine.

### Biokemijska oksidacija

Biokemijska oksidacija otopljenih ili koloidnih spojeva najčešće se koristi za obradu poljoprivrednih i industrijskih otpadnih voda onečišćenim organskim tvarima.

### Kemijska oksidacija

Kemijska oksidacija služi za uklanjanje otpornijih organskih spojeva koji su zaostali nakon biokemijske oksidacije. Vrlo često se upotrebljava za dezinfekciju i to upotrebom ozona, klora ili hipoklorita pomoću kojih se uklanjaju bakterije i patogeni mikrobi.

## TERCIJARNI PROCESI

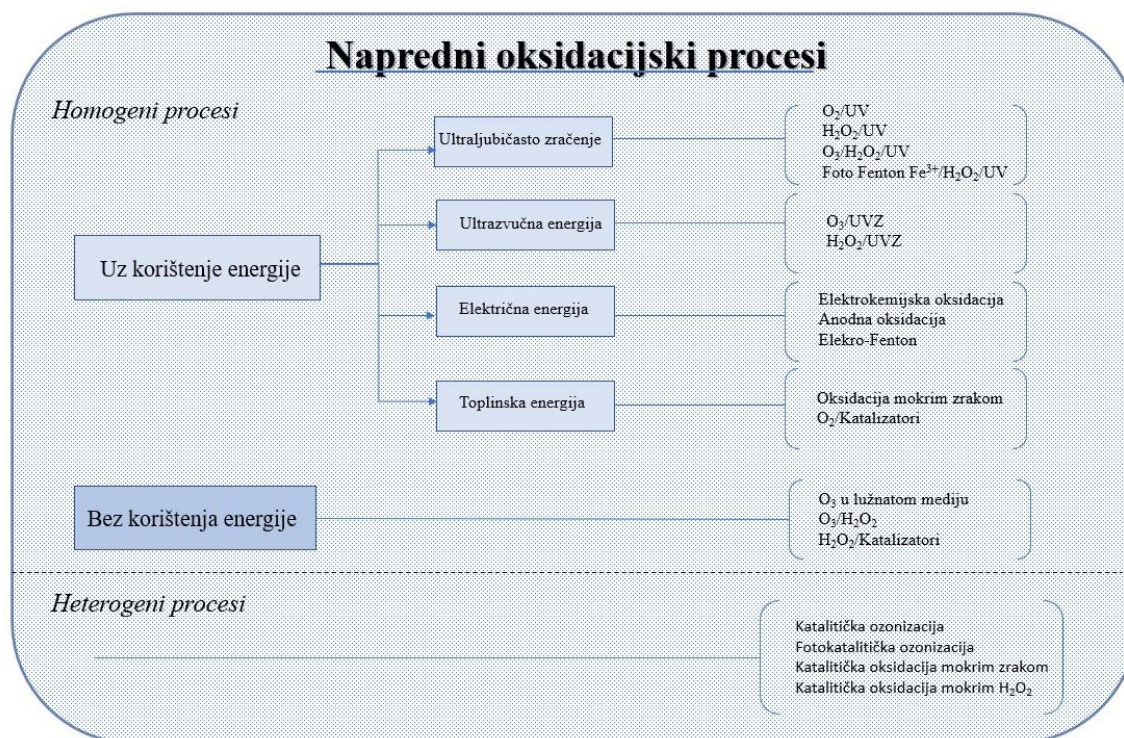
Tercijarni procesi koriste se nakon primarnih i sekundarnih procesa, a predstavljaju najmoderniji i najsuvremeniji vid obrade otpadnih voda. Cilj im je dodatno uklanjanje preostalih zagađivača. U razvijenim zemljama s razvijenom industrijom, često se primjenjuje mikrofiltracijom ili sintetičkim membranama. U zadnje vrijeme sve popularnije postaje pročišćavanje otpadnih voda ozonom s generatorom ozona, što je vrlo intenzivan proces. Uloga generatora je da dekontaminira vodu tijekom prolaska mjehurića ozona kroz spremnik. Još jedna obećavajuća metoda u pročišćavanju je aerobna granulacija, koja služi za pročišćavanje poljoprivrednih otpadnih voda. Neke druge metode poput mikrobiološke ili enzimatske razgradnje, biorazgradnje, ozonizacije i naprednih oksidacijskih procesa-također su korištene za uklanjanje raznih kontaminanata iz otpadnih voda.

Kombinacijom ovih procesa može se ostvariti učinkovita metoda za uklanjanje ili smanjenje onečišćivača. Fotokatalitički procesi u zadnjim desetljećima sve više dobivaju na svojoj popularnosti. Imaju širok spektar primjene u uništavanju organskih onečišćivača u otpadnim vodama. Napredni oksidacijski procesi (AOP) razvijeni su kao nova tehnologija uništavanja koja rezultira potpunom mineralizacijom većine organskih kontaminanata [9].

### 3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Velika se pozornost posljednjih desetljeća pridaje istraživanju i razvoju novih i naprednijih tehnologija u obradi otpadnih voda. Zbog svoje učinkovitosti, napredni se oksidacijski procesi sve više upotrebljavaju, u odnosu na alternative klasične metode obrade [11].

Napredni oksidacijski procesi (*Advanced oxidation processes, AOP*) odnose se na skup oksidativnih tretmana vode koji se pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi koriste za tretiranje i uništavanje raznoraznih onečišćivača u otpadnim vodama na industrijskoj razini pomoću jakih oksidansa [12].



**Slika 3.1.** Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa [13].

U tim procesima, kao najdjelotvorniji oksidanti su se pokazali hidroksilni radikali. Oni su najreaktivnija oksidirajuća vrsta koja se koristi u obradi vode s oksidacijskim potencijalom između 1.95 V i 2.8 V. Hidroksilni radikali stupaju u reakciju s otopljenim onečišćivanima, time pokrećući čitav slijed oksidacijskih reakcija. One dovode do mineralizacije u ugljikov dioksid ( $CO_2$ ), vodu ( $H_2O$ ) i anorganske ione, a mogu se generirati različitim metodama. Sama učinkovitost hidroksilnih radikala u velikoj mjeri ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima zagađivala, ali i o odabiru konkretne metode naprednog oksidacijskog procesa.

Napredni oksidacijski procesi su se pokazali puno djelotvorniji u odnosu na druge procese obrade. Razlog tomu je što oni spojeve prisutne u vodi razgrađuju, odnosno, spojevi se ne koncentriraju niti prelaze u drugu fazu. Time se sprječava stvaranje i odlaganje sekundarnog otpadnog materijala.

Troškovi naprednih oksidacijskih procesa su veliki zbog korištenja potrebnih kemikalija i energije, iako je sama metoda jeftina za instalaciju. Ne samo zbog uštede, nego i zbog učinkovitosti uklanjanja onečišćujućih tvari, AOP se često koristi kao predtretman u kombinaciji s još nekim postupcima.

Ali, naprednim oksidacijskim procesima koji se pokreću pomoću svjetla, gdje ubrajamo fotokatalizu, predviđa se kako će u budućnosti biti najpopularnija metoda za obradu onečišćenih voda. Upravo zbog obilja sunčeve svjetlosti u područjima koja su pogođena velikom nestašicom vode, ali i velike učinkovitosti i manje-više niskih troškova [1,9].

## 4. FOTOKATALIZA

Prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) fotokataliza se definira kao promjena brzine kemijske reakcije ili kao promjena u pokretanju kemijske reakcije pod utjecajem ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja u prisutnosti tvari, odnosno fotokatalizatora, koji apsorbira svjetlost [14]. Kako solarna energija predstavlja čist i obnovljiv izvor energije, može se upotrebljavati u energetske i ekološke svrhe. Upravo zbog potencijala pretvaranja sunčeve energije u kemijsku i sposobnost uklanjanja onečišćivača iz okoliša, fotokataliza je postala predmet višegodišnjeg istraživanja [15].

Danas postoji širok spektar primjene fotokatalize u pročišćivanju vode [16] i zraka [17], proizvodnji vodika [18], razgradnji ugljikova dioksida [19], liječenja raka [20], antibakterijskoj primjeni [21], sve više dobiva na popularnosti što se očituje u velikom broju znanstvenih istraživanja i rapidnom razvoju.

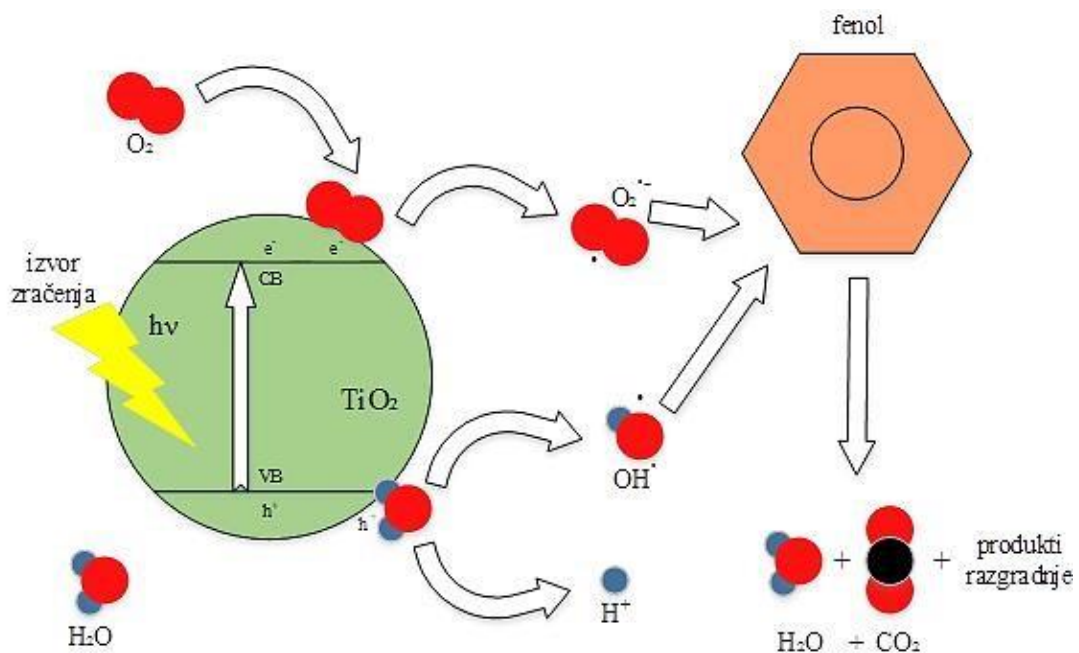
Fotokataliza se može kategorizirati u dvije vrste na temelju agregatnog stanja-homogenu i heterogenu. Homogena fotokataliza je tip fotokatalize u kojoj su reaktanti i fotokatalizatori u istom agregatnom stanju, odnosno u plinskoj, kapljevitoj ili krutoj fazi. Heterogena fotokataliza, koja je češće zastupljena u praksi, je tip fotokatalize u kojoj su reaktanti i fotokatalizatori u različitim agregatnim stanjima [9].

### 4.1. MEHANIZAM FOTOKATALIZE

Fotokataliza je reakcija za koju je ključno postojanje svjetlosti. Njenom apsorpcijom dolazi do ubrzavanja kemijske reakcije. Za to je zaslužan fotokatalizator koji je po svojoj prirodi poluvodič i sposoban je provoditi elektricitet i pri sobnoj temperaturi [9]. Elektronsku strukturu poluvodiča čine valentna vrpca (VB) popunjena elektronima i prazna vodljiva vrpca (CB). Te dvije vrpce odvojene su energetsom barijerom, takozvanom

zabranjenom zonom. Ona ne sadrži energetske nivoe, a razlika u energiji između dviju vrpca se zove energija zabranjene zone,  $E_g$  [22]. Zbog različite širine zabranjene zone varira i energije koja je potrebna za pobuđivanje elektrona kako bi prešli iz valentne u vodljivu vrpcu, a mora biti jednaka ili veća od energije zabranjene zone [23].

Kada fotokatalizator (poluvodič) izložimo svjetlosti određene valne duljine, elektron ( $e^-$ ) valentnog pojasa apsorbira energiju zračenja i prelazi u vodljivu vrpcu. Pri tome procesu u valentnoj vrpca nastaje pozitivno nabijena šupljina ( $h^+$ ). Dolazi do stvaranja foto-pobuđenog stanja i generiranja para  $e^-$  i  $h^+$ . Pobuđeni elektroni dovode do redukcije akceptora, dok se šupljina koristi za oksidaciju donorskih molekula [25]. U tome i leži ključ fotokatalize jer se istovremeno osiguravaju uvjeti za oksidaciju i redukciju. Pojednostavljeno se može reći kako je fotokataliza redoks reakcija u kojoj se poluvodič aktivira svjetlom te dolazi do razgradnje onečišćujućih tvari [26]. Mehanizam heterogene fotokatalize prikazan je na slici 4.1.



**Slika 4.1.** Shematski prikaz mehanizma heterogene fotokatalize [24].

Općenito možemo reći kako postoje dva osnovna mehanizma provođenja fotokatalitičkih reakcija. Jedan se zasniva na izravnoj reakciji šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora s organskim spojevima (1), dok prema drugom mehanizmu hidroksilni radikali vezani na površini katalizatora oksidiraju organske spojeve (2,3). Dva su načina nastajanja hidroksilnih radikala; reakcijom pozitivno nabijene šupljine s



hidroksilnim ionom na površini poluvodiča (4) ili reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode (5) [24].



Nastali radikali mogu razgraditi organske tvari, onečišćivače u zraku ili vodi. Stručnjaci o njima govore s oprezom jer slobodni radikali imaju negativnu konotaciju i često izazivaju strah. Upravo je snažna reaktivnost ovih molekula ono što im omogućuje tako učinkovito djelovanje protiv onečišćenja zraka, a obzirom kako se kod fotokatalize procesi događaju unutar uređaja, zaštićeni smo od bilo kakvog štetnog utjecaja. U nedostatku kemijskog onečišćenja, slobodni radikali će se jednostavno rekombinirati. Njihova visoka reaktivnost s okolnim molekulama osigurava vrlo kratak životni vijek [26].

## 4.2 KINETIKA FOTOKATALIZE

Klasične studije za određivanje kinetike pobuđenih stanja obično se odvijaju u idealiziranim uvjetima. Temeljna pretpostavka je kako se katalizator ne mijenja tijekom kemijske reakcije. Proučavanje kinetike i njeno razumijevanje važno je za procjenu i usporedbu karakteristika katalizatora, a govori nam i o brzini fotokatalitičke reakcije. Kinetika fotokatalize se konkretno bavi određivanjem reakcijskog područja, brzinom reakcije na površini fotokatalizatora i ukupnom brzinom te reakcije. Priroda reaktanata i medija kroz koji se reaktant prenosi, temperatura, hidrodinamika, odnosno debljina graničnog sloja i način prijenosa kroz granični sloj utječu na kinetiku fotokatalitičke reakcije [25].

Kinetika se najčešće tumači pomoću dva modela. Jedan od njih je Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički model, a drugi je Eley-Ridealov mehanistički model. Kod

većine heterogenih fotokatalitičkih reakcija razgradnje organskih tvari, kinetika je opisana Langmuir- Hinshelwoodovim mehanističkim modelom (L-H). On se temelji na tome kako do fotokatalitičke reakcije dolazi na površini poluvodiča, dok drugi model pretpostavlja difundiranje hidroksilnih radikala u masu fluida gdje dolazi do reakcije sa spojevima koji se razgrađuju.

Kako kod Langmuir- Hinshelwoodovog modela do fotokatalitičke reakcije dolazi na površini poluvodiča, on dovodi u vezu stupanj prekrivenost površine fotokatalizatora s organskim spojem  $\theta_A$  koji se mijenja proporcionalno promjeni brzine odvijanja reakcije  $r_A$ .

$$r_A = k\theta_A = \frac{kKc_A}{1+Kc_A} \quad (6)$$

$c_A$ - koncentracija reaktanta

$k$ - konstanta brzine reakcije

$K$ - Langmuirova adsorpcijska konstanta

$t$ - vrijeme

Integriranjem izraza (6) od  $c_{A0}$  do  $c_A$  u vremenskom intervalu od 0 do  $t$ , dobije se jednadžba:

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) + K(c_{A0} - c_A) = kKt \quad (7)$$

gdje  $c_{A0}$  i  $c_A$  predstavljaju koncentracije organskog spoja u vremenima 0 i  $t$ . Jednadžba (7) ukazuje na linearnu ovisnost logaritamske vrijednosti koncentracije i vremena zračenja.

U slučaju ako je koncentracija onečišćivala visoka ( $c > 5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) jednadžba (7) opisuje reakciju nultog reda. A pri vrlo niskim koncentracijama reaktanta ( $c < 10^{-3}$  mol/L) drugi član postaje zanemariv i imamo reakciju prvog reda izraza:

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = k't \quad (8)$$

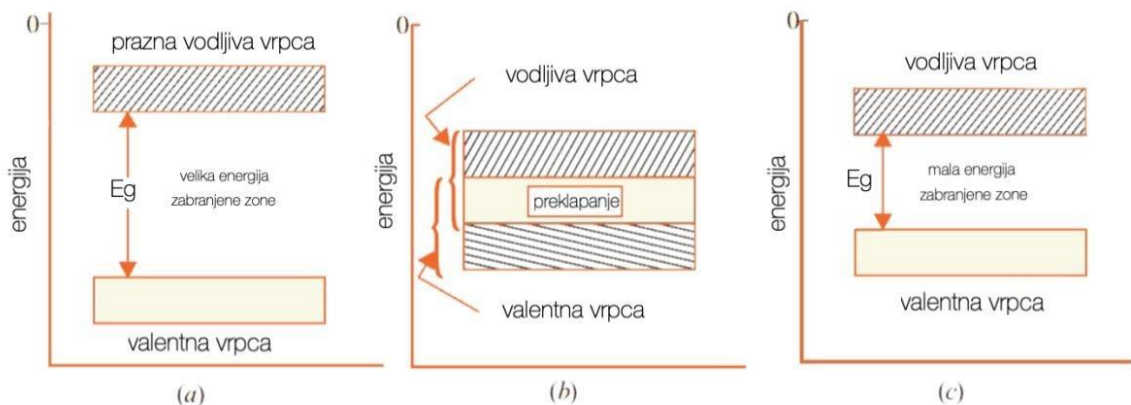
$k'$ - prividna konstanta brzine

Ako reakciju provodimo pri niskim ili visokim temperaturama, fotokatalitička aktivnost se smanjuje i brzina postaje ograničena. Optimalni temperaturni uvjeti za provedbu procesa su između 20 °C i 80 °C [27].

## 5. FOTOKATALIZATORI

Fotokatalizatori su tvari koje se aktiviraju nakon što apsorbiraju kvant svjetlosti, tako prelaze u pobuđeno stanje i sudjeluju u kemijskim reakcijama. U tome leži glavna razlika između fotokatalizatora i katalizatora, jer katalizator za aktivaciju koristi toplinu [28].

Kao fotokatalizator najčešće se koriste poluvodiči. Kod poluvodiča energija zabranjene zone koja odjeljuje valentnu od vodljive vrpce iznosi između 0,2 i 4,0 eV. Zabranjena zona kod poluvodiča manja je u odnosu na zabranjenu zonu kod izolatora koji ne mogu provoditi električnu struju. Zbog toga je kod poluvodiča omogućeno kretanje elektrona iz jedne u drugu vrpca pod utjecajem pobude. Potrebno je spomenuti i vodiče kod kojih su valentna i vodljiva vrpca preklapljene. Stoga je osiguran neometan prijelaz elektrona između vrpca, kao i električna vodljivost [27].



**Slika 5.1.** Shematski prikaz elektronskih vrpca u izolatoru (a), vodiču (b) i poluvodiču (c) [27].

Neke od glavnih karakteristika fotokatalizatora koje moraju biti zadovoljene su:

- fotoaktivnost pri ultraljubičastom i vidljivom zračenju

- otpornost na koroziju
- toplinska i mehanička stabilnost
- biološka i kemijska inertnost
- netoksičnost za živi svijet

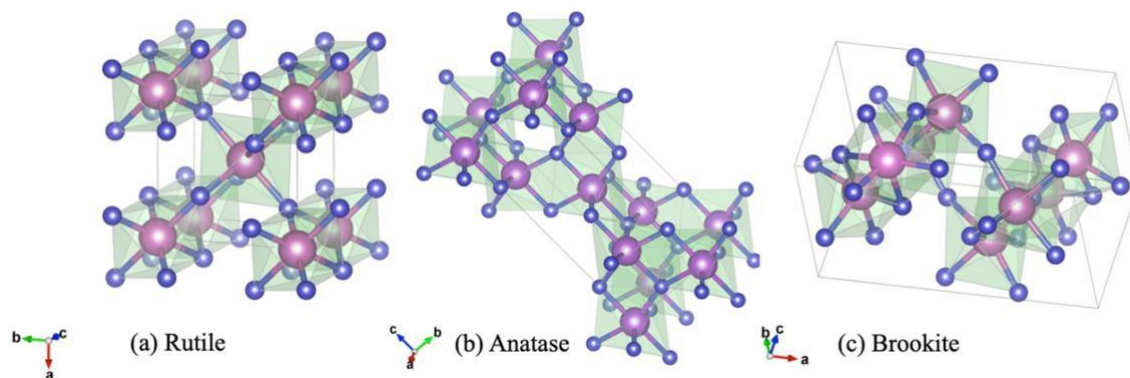
Također je važna što veća mogućnost primjene fotokatalizatora u industriji, kao i ekonomski i ekološki prihvatljiv način proizvodnje [29].

## 5.1. TITANIJEV (IV) OKSID

Titanijev (IV) oksid,  $\text{TiO}_2$  je bijela tvar u čvrstom agregatnom stanju koja je najzastupljeniji fotokatalizator. Zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava, primjenjuje se u mnogim industrijskim granama kao što su farmaceutska, biomedicinska, proizvodnja papira, optika, također je predmet brojnih znanstvenih istraživanja, upravo zbog svoje široke upotrebe.

Odlikuje ga kemijska inertnost, visoka fotoosjetljivost, niska cijena, dostupnost. Važno je napomenuti kako titanijev (IV) oksid prema UN-ovom Globalnom sustavu za klasifikaciju i označavanje kemikalija nije deklariran kao opasna tvar po ljudsko zdravlje. Unatoč stogodišnjoj upotrebi, nije zabilježena nikakva štetna posljedica uslijed bilo kakvog izlaganja ovom fotokatalizatoru [24].

Ovaj se spoj u prirodi javlja u tri kristalna oblika: rutil, anataz i brukit.



**Slika 5.2.** Kristalne strukture polimorfnih modifikacija: rutil, brukit i anataz [30].

Češće se javlja u obliku anataza- koji je stabilniji pri manjim veličinama čestica ( $< 14$  nm) i rutila- stabilniji pri većim veličinama čestica. Međutim, iako je brukit vrlo rijedak, pri temperaturama višim od  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zajedno s anatazom prelazi u formu rutila [31,32].

Titanijev (IV) oksid je po svojoj prirodi poluvodič. Kako je prethodno opisano, građu poluvodiča čini potpuno popunjena i prazna valentna vrpca. Te dvije vrpce odijeljene su zabranjenom zonom. Energija zabranjene zone kod titanijeva (IV) oksida iznosi  $3.2\text{ eV}$  za anataz, odnosno  $3.0\text{ eV}$  za rutil. Ako želimo da dođe do pobuđivanja elektrona i njegovog prijelaza u vodljivu vrpcu, elektron mora biti izložen svjetlosti čija je energija jednaka ili veća od energije zabranjene zone. To znači kako je potrebna svjetlost koja odgovara energiji fotona valne duljine između  $240$  i  $390\text{ nm}$  [24]. Obzirom kako se ultraljubičasto zračenje nalazi u rasponu od otprilike  $10$  do  $400\text{ nm}$  [33], upravo je ono zaslužno za fotokatalizu s titanijevim (IV) oksidom kao fotokatalizatorom. Ograničavajući je faktor što se samo  $4\text{-}5\%$  Sunčevog spektra nalazi u ultra-ljubičastom zračenju [8]. Iako anataz ima širu zabranjenu zonu od rutila, kako bi se maksimizirala fotokatalitička aktivnost, većina fotokatalizatora na bazi titanijeva (IV) oksida uglavnom ima strukturu anataza- zbog svoje stabilnosti pri manjim veličinama, ali i posjedovanja najveće aktivnosti. Međutim, iako postoje razlike u širini zabranjene zone, one nisu toliko velike. Stoga je moguće sinergično djelovanje anataza i rutila u omjeru  $80:20$  - taj fotokatalizator je poznatiji pod nazivom Degussa P25 [27].

## 6. FOTOKATALITIČKI REAKTORI

Postoji više izvedbi fotokatalitičkih reaktora, a njihov odabir uvjetovan je procesnim uvjetima i vrsti onečišćenja koja se uklanja. Prema načinu rada razlikujemo kotlaste i protočne reaktore. Kotlasti reaktori imaju laboratorijsku primjenu, najčešće u određivanju kinetike reakcije ili učinkovitosti fotokatalizatora. Protočni se upotrebljavaju pri kontinuiranim izvorima onečišćenja. Prema geometriji ih dijelimo na: cijevne, anularne i pločaste [23].

### 6.1. CIJEVNI REAKTORI

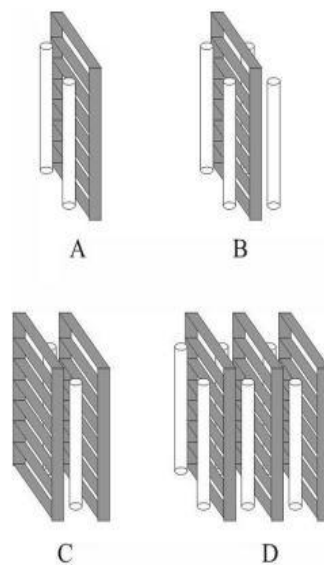
Cijevni su reaktori najčešće korišteni u fotokatalitičkim procesima upravo zbog svoje jednostavne izvedbe. Princip rada je takav da onečišćeni plin prolazi uzduž cijevi u kojoj je

smješten katalizator. Katalizator može biti u nekoliko različitih oblika: tanki sloj na stijenci, fluidizirane čestice, monolitni oblik ili u praškastom obliku na odgovarajućem nosaču. Postoji više izvedbi cijevnog reaktora; reaktori s praškastim slojem titanijeva (IV) oksida s deponiranim na porozni nosač, reaktori s vrtložnim slojem, cijevni reaktori s deponiranim slojem na unutarnjoj stijenci, reaktori ispunjeni nepokretnim slojem koji se sastoji od zrna fotokatalizatora, plazma reaktori, monolitni cijevni, cijevni reaktori s propusnim stijenkama [23].

### 6.1.1 MONOLITNI CIJEVNI REAKTOR

Primarni cilj monolitnih reaktora, zbog kojih su i razvijeni, bila je obrada ispušnih automobilskih plinova. Vremenom se njihova primjena proširila. Primjerice, koriste se za selektivnu katalitičku redukciju dušikovih oksida [34].

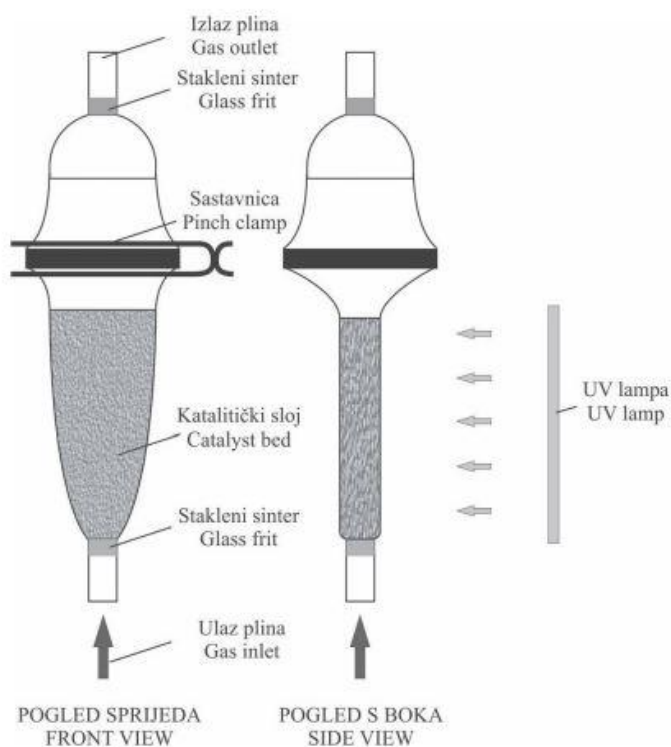
Sastoje se od više paralelnih kanala promjera reda veličine milimetra. U samom reaktoru se može nalaziti jedan ili više slojeva monolitnih katalizatora, a između njih su smještene UV-lampe. Prednosti reaktora su mali gubici, odnosno mali pad tlaka, velik omjer površine fotokatalizatora i ukupnog volumena reaktora, jednostavan prijenos u veće mjerilo, dobra toplinska i mehanička vodljivost. Nedostatak mu je loše osvjetljavanje fotokatalitičkog sloja. Za djelotvorni učinak je potrebno osigurati povoljan odnos između fotokatalizatora, položaja lampe i načina prolaska reakcijske smjese kroz fotoreaktor [35].



**Slika 6.1.** Shematski prikaz različitih položaja UV-lampe i fotokatalizatora u monolitnoj izvedbi fotoreaktora [23].

### 6.1.2. REAKTOR S FLUIDIZIRANIM SLOJEM FOTOKATALIZATORA

Reaktori s fluidiziranim slojem mogu obrađivati veliku količinu ulaznog plina, zbog toga se još zovu i reaktori s vrtložnim ili uzvitlanim slojem. Zbog svoje izvedbe u kojoj je poprečni presjek vrha reaktora za 125% veći od presjeka donjeg dijela, sprječava se odnošenje katalitičkih čestica u izlaznoj struji plina. Tako se osigurava mali pad tlaka, te učinkovit kontakt čvrstog katalizatora i plinovitih reaktanata pod djelovanjem UV-zračenja. Za jednoliko osvjetljenje fluidiziranog sloja koriste se kvarcni filtri. Uloga zrcalne kutije koja okružuje reaktor je sprječavanje gubitka svjetlosti i povećava učinkovitost reflektiranjem svjetla [23].

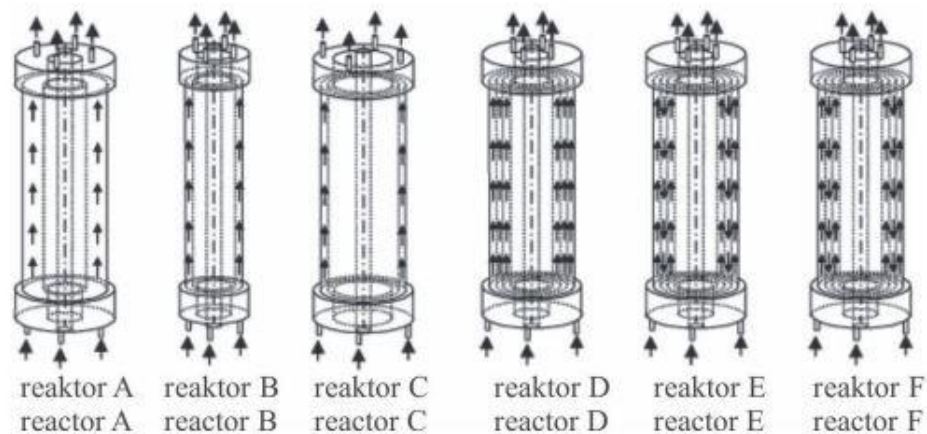


**Slika 6.2.** Shematski prikaz reaktora s fluidiziranim slojem katalizatora [23].

### 6.2. ANULARNI REAKTORI

Anularni reaktor, koji predstavlja posebnu izvedbu cijevnih reaktora, se sastoji od dva, najčešće staklena, koncentrična cilindra. Između ta dva cilindra, najčešće izrađena od borosilikatnog stakla propusnog za UV-zračenje, prolazi reakcijska smjesa, odnosno

onečišćeni plin. Na unutarnju stijenku vanjskog cilindra nanosi se tanki sloj katalizatora. Pri centralno postavljenoj UV-lampi, smještenoj u unutarnjem cilindru, omogućava se homogeno osvjetljenje reaktora [36]. Izvedbe anularnih reaktora slične su izvedbama cijevnih pa tako postoje anularni cijevni reaktori s vrtložnim slojem, reaktor sa slojem fotokatalizatora nanesenim na unutarnjoj stijenci vanjske cijevi ili na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi reaktora, reaktor s nepokretnim slojem te anularni reaktor s permeabilnim stijenkama. Uz te, postoje i multianularni reaktori, u kojima se fotokatalizator nanosi na svaku stijenku [37].



**Slika 6.3.** (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 [23].

### 6.3. PLOČASTI REAKTORI

Tanak sloj fotokatalizatora se nanosi na ravan ili valovit nosač, izrađen od stakla ili metala. Tako se osigurava paralelan tok reakcijske smjese s pločom fotokatalizatora. UV-lampa može biti smještena unutar ili izvan reaktora. Ako je izvan, zračenje prodire u reaktor kroz staklo prozora. Njihova najveća prednost je jednostavnost izrade i analize, što rezultira čestim korištenjem za dobivanje kinetičkih podataka koji su potrebni pri izradi složenijih reaktora, primjerice anularnog reaktora [38].

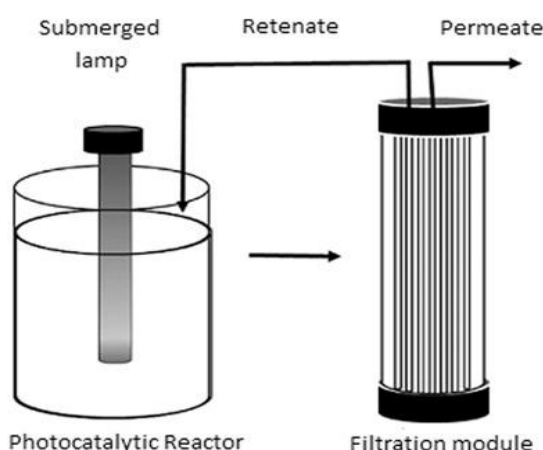


## 7. INTENZIFIKACIJA FOTOKATALITIČKIH PROCESA

Intenzifikacija je proces koji se bazira na razvoju novih procesnih uređaja, kao i na razvoju novih metoda za koje se očekuje kako će, u usporedbi s onima koje se danas koriste, donijeti značajna poboljšanja u proizvodnji i obradi, smanjujući potrošnju energije ili proizvodnju otpada, što u konačnici rezultira smanjenju troškova procesa [39]. Nije samo naglasak na poboljšanju procesa s ekonomskog aspekta, nego i na razvoju održivih tehnologija koje se temelje na inovativnim inženjerskim rješenjima [40]. Od velikog je značaja intenzifikacija fotokatalitičkih procesa, upravo zbog svoje djelotvornosti u rješavanju ekoloških izazova, te kao takva izaziva pozornost znanstvene zajednice.

### 7.1. FOTOKATALIZA POTPOMOGNUTA MEMBRANSKOM FILTRACIJOM

Kao alternativa za praškaste fotokatalizatore u suspenziji, predloženi su tanki filmovi katalizatora u odgovarajućim materijalima [41]. Do toga je došlo obzirom na činjenicu kako su praškasti fotokatalizatori teži za reparaciju, što za sobom povlači dodatne troškove za odvajanje po završetku fotokemijskog procesa. Međutim, metodom suspenzije aktivne komponente u suspenziji dobivaju veći pristup aktivnoj površini- rezultat toga je velika aktivnost i učinkovitost, zato se još uvijek upotrebljavaju u mnogim istraživanjima. Ako fotokatalizu kombiniramo s membranskom filtracijom, dobit ćemo značajne prednosti u vidu smanjenja opreme i troškova, u odnosu na konvencionalne procese [42].

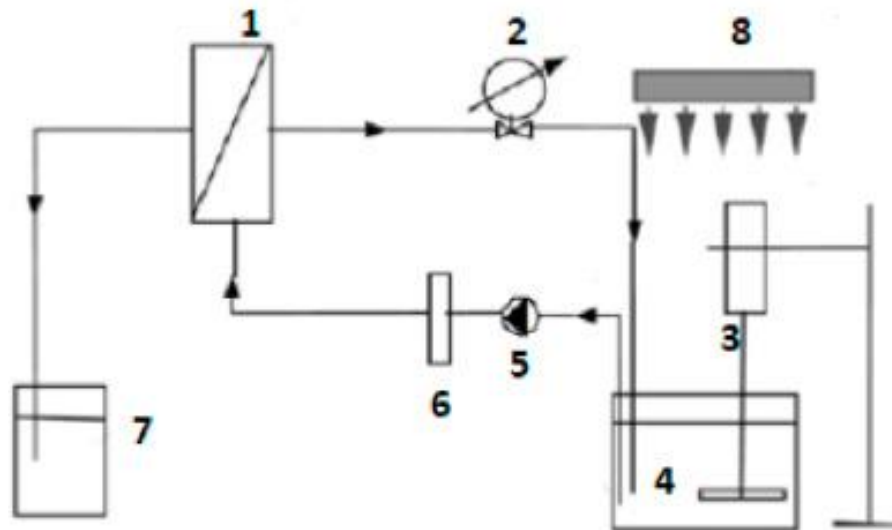


**Slika 7.1.** Shematski prikaz mikrofiličrske membrane spojene s fotokatalitičkim reaktorom [43].

Membrana je selektivna barijera koja u procesu membranske filtracije služi za odvajanje fotokatalizatora. Upravo zbog te svoje sposobnosti odvajanja, ima važnu ulogu u kontroli štetnih pojava. Ovaj membranski proces zajedno s fotokatalizom se najčešće primjenjuje u obradi voda i proizvodnji vodika.

Polimerne membrane u prvom redu koristimo upravo zbog njihove niske cijene i dobrih svojstava. Međutim, nedostatak je što se na njihovoj površini stvara sloj čestica fotokatalizatora, što dovodi do smanjenja protoka. Onečišćenje se može prevladati korištenjem UV lampe s filtracijom i velikim tangencijalnim brzinama kroz membranu.

Još 2006 godine provedeno je istraživanje za hibridni sustav temeljen na membranski potpomognutoj ultrafiltracijskoj fotokatalizi (UFP) - korištenoj za uklanjanje organskih onečišćivača, tj. azo-bojila iz vode [43].



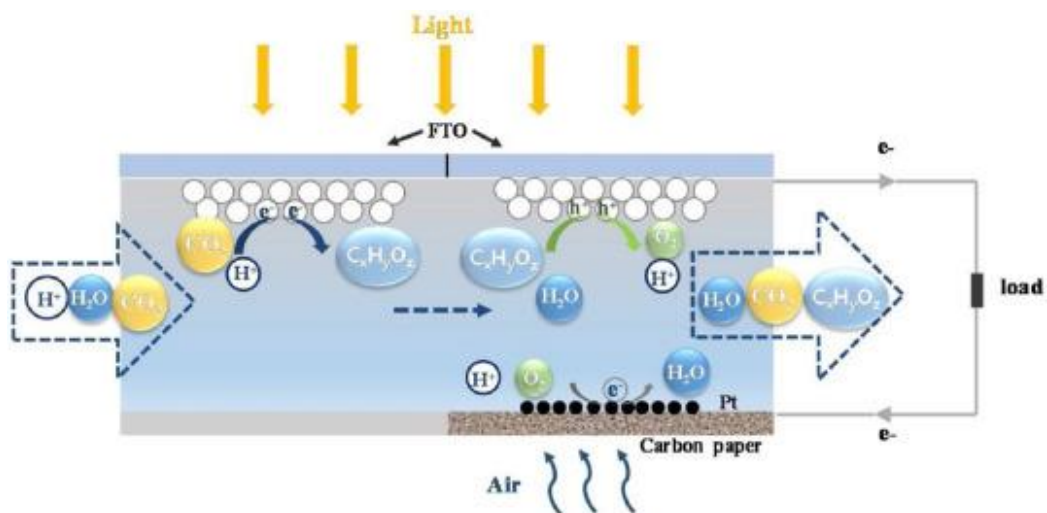
**Slika 7.2.** Shematski prikaz fotokatalize potpomognute ultrafiltracijskim membranama; 1-membranski modul, 2-manometar, 3-mješalica, 4-napojni spremnik, 5-usisna pumpa, 6-prigušivač tlaka, 7-spremnik permeata i 8-UV lampa [43].

Tok koji ne prolazi kroz membranu, tzv. retentat, se odvodi u spremnik za punjenje, a tok koji prolazi kroz membranu, odnosno permeat, se skuplja u spremniku za permeat. Zapravo se promatrao učinak količine titanijeva (IV) oksida na protok permeata kada se uvede u otopinu za punjenje. Kao rezultat toga, dobio se niži protok permeata (oko 25%) u odnosu na čistu vodu. Djelotvornost odvajanja titanijeva (IV) oksida tijekom ultrafiltracijske fotokatalize određuje se na temelju uklanjanja zamućenja. Ultrafiltracijska

fotokataliza je učinkovita pri zadržavanju čestica fotokatalizatora koji omogućuje ponovnu upotrebu, za razliku od konvencionalnih procesa, poput koagulacije, flokuracije, filtracije. Razgradnja boje je određena promjenom UV/VIS spektra i sadržaja ukupnog organskog ugljika. Zaključeno je kako ultrafiltracijska fotokataliza djelotvorno otklanja čestice fotokatalizatora, ali nije se pokazala djelotvorna pri uklanjanju malih molekularnih spojeva [43].

## 7.2. ELEKTROKEMIJSKI PROCES POVEZAN S FOTOKATALIZOM

Ova metoda fotokatalitičke intenzifikacije je povezana s proizvodnjom električne energije. Predložen je sustav za fotokatalitičku redukciju ugljikova dioksida u kombinaciji s fotokatalitičkom gorivom ćelijom, kao nizvodno sposobnom osim električne energije, proizvesti i solarna goriva.



**Slika 7.3.** Shematski prikaz principa rada elektrokemijskog procesa spojenog s fotokatalizom [43].

Proizvodi koji nastaju fotoredukcijom se odvođe izravno u fotokatalitičku gorivu ćeliju, koja predstavlja gorivo za proizvodnju električne energije. Omogućeno je recikliranje ugljikova dioksida. On se istovremeno pretvara u održiva goriva i energiju, samo uz upotrebu sunčeve svjetlosti i ugljikova dioksida kao ulazne tvari. Ova metoda je znatno ekonomski isplativija u usporedbi s konvencionalnim gorivim ćelijama. Upravo iz razloga

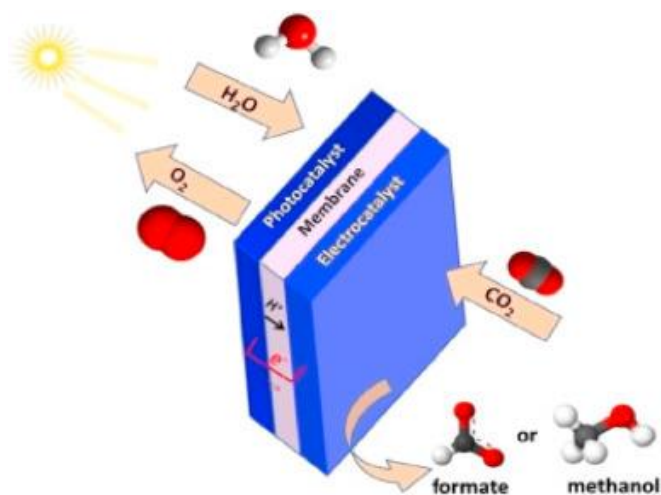
što se slični poluvodiči koji se koriste u fotokatalitičkoj redukciji mogu koristiti u fotokatalitičkim gorivim ćelijama.

Sunčeva svjetlost služi za aktiviranje fotokatalitičkog sloja ugrađenog na čip fotoanodnom reakcijom. Titanijev (IV) oksid je fotokatalizator koji je napunjen na FTO (fluorinom dopirani kositreni oksid) staklo. Rabi se u reakcijama fotokatalitičke redukcije ugljikova dioksida i fotokatalitičke oksidacije ugljikovodika.

Najvažnija uloga ovoga rada je djelotvoran način izravnog korištenja ugljikova dioksida pri proizvodnji energije, uz zračenje. To omogućuje svladavanje izazova koji su povezani s opskrbom ugljikovodicima u konvencionalnim fotokatalitičkim gorivim ćelijama. Unatoč tome što je postignuta niska pretvorba na izlazu iz fotoreaktora, uočena je povećana pretvorba ugljikova dioksida upravo zbog smanjenja neizreagiranog ugljikova dioksida iz fotoreaktora u fotokatalitičkoj gorivoj ćeliji, odnosno u proizvodnoj jedinici. Dakle, fotokatalitička goriva ćelija radi kao integrirani sustav koji uglavnom proizvodi metanol i etanol i pretvara ih u električnu energiju. Pri tome je koncentracija goriva na izlazu iz fotokatalitičke gorive ćelije veća nego na izlazu iz fotoreaktora. To rezultira poboljšanom proizvodnjom energije u ovom spojenom sustavu, za razliku od konvencionalne fotoanode fotokatalitičke gorive ćelije. To je zbog činjenica da tu postoji samo potrošnja ugljikovodika za proizvodnju električne energije. Unatoč svim ovim rezultatima, i dalje je potrebno provesti brojna istraživanja kako bi se bolje razumio složeni mehanizam uključen u fotoreakcije na fotoanodi u ovoj vrsti konfiguracije procesa [43,44].

### 7.3. FOTOELEKTROKEMIJSKA ĆELIJA

Djelotvornost i posebnost fotoelektrokemijske ćelije u odnosu na druge solarne fotokatalitičke reaktore leži u izvedbi koja objedinjuje fotokemijsku oksidaciju vode, elektrokemijsku redukciju ugljikova dioksida i membranske procese.



**Slika 7.4.** Shematski prikaz fotoelektrokemijskog reaktora [43].

Membrana služi za odjeljivanje protona. Postavljena je između perforiranog tankog filma titanija i elektrokatalizatora kako bi se izbjegla rekombinacija protona proizvedenih od titanija i dioksigena na elektrokatalizatoru. Zbog učinkovitog odvajanja protona koji se dovode na stranu elektrokatalizatora, osigurava se hidrogenacija ugljikova dioksida i proizvodnja vodika. Veća aktivnost i selektivnost prema ugljikovodicima u plinskoj fazi se postiže bez deaktivacije reakcija. To se izvodi korištenjem živine žarulje od 500 W ili sunčeve svjetlosti koja djeluje kao metoda prednapreznja impulsa.

Pulsnom tehnikom došlo je do povećanja energetske učinkovitosti s 10.5% na 12% i konverzije ugljikova dioksida s 58% na 82%, a također je postignuta i velika proizvodnja vodika od 26 L/h/m<sup>2</sup>, pod zračenjem živine žarulje. Ovaj se rezultat pripisuje aktivnosti fotokatalizatora s visokom kvantnom učinkovitošću.

I danas se proučavaju fotoelektrokemijske ćelije kako bi se otpadne vode pročistile od teških metala, ali se metoda također koristi i za proizvodnju obnovljive energije. Također se još uvijek teži poboljšanju konfiguracije ćelije i materijala fotoanode [43,45].

## 8. ZAKLJUČAK

Sve većim onečišćenjem okoliša iz dana u dan, javlja se i sve veća potreba za rješavanjem toga problema. Fotokatalitičkim se procesima zbog njihovog potencijala i djelotvornosti u pročišćavanju onečišćenih voda, zraka i plinovitih onečišćivača predviđa sve veći opseg upotrebe u budućnosti. Upravo zbog njihovog sve većeg korištenja, od velikog je značaja i potrebe provedba detaljnijih istraživanja u svrhu intenzifikacije fotokatalitičkih procesa, obzirom kako još uvijek nije otkrivena „savršena“ metoda koju bismo primjenjivali u procesima obrade. Intenzifikacijom fotokatalize ćemo direktno utjecati i na poboljšanje u pročišćivanju vode i zraka, proizvodnji vodika, razgradnji ugljikova dioksida, kao i na kvalitetu života. Nastavak znanstvenih istraživanja i dodatna ulaganja u ista, od iznimne su važnosti za normalno funkcioniranje i opstanak života na Zemlji.

## 9. LITERATURA

- [1] Jović, N., Primjena LED izvora zračenja u obradi otpadnih voda, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2022)
- [2] Križanac, A., Fotorazgradnja neonikotinoida - razvoj metoda imobilizacije fotokatalizatora, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2021)
- [3] Ajibade, F.O., Adelodun, B., Lasisi, K. H., Fadare, O. O., Ajibade, T. F., Nwogwu, N. A., Sulaymon, I. D., Ugya, A. Y., Wang, H. C., Wang, A., Environmental pollution and their socioeconomic impacts u: Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants, Woodpress Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition (2021) 321-354.
- [4] <https://www.tiredearth.com/news/water-pollution-causes-effects-and-solutions> (pristupljeno 30. kolovoza 2024.)
- [5] Droste, R.J., Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley and Sons, New York (1997)
- [6] Bernauer, T., Kuhn, P. M., Is there an environmental version of the Kantian peace? Insights from water pollution in Europe (2010) 77-102.
- [7] Goel, P. K., Water Pollution: Causes, Effects and Control, Vol. 2, New Age International Publ., New Delhi (2006) 1-2
- [8] Topalović, L., Fotokatalitički reaktori u obradi otpadnih voda - izvedbe reaktora i ključni procesni parametri, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2019)
- [9] Rakshit, A., Meenakshi, S., Surbhi, B., Suresh A.: Advanced oxidation processes for wastewater treatment (2018) 1-9, 135-159.
- [10] <https://com-ing.hr/ekoloska-postrojenja/> (pristupljeno 16. kolovoza 2024.)
- [11] Titchou, F E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Ait Akbour, R., Nidheesh, P. V., Hamdani, M., Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 169 (2021) 108631.

- [12] Horáková, M., Klementová, Š., Kríž, P., Balakrishna, S. K., Špatenka, P., Golovko, O., Hájková, P., Exnar, P., The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds, *Surface & Coatings Technology* 241 (2014) 154-158.
- [13] Licht, K., Uklanjanje neonikotinoidea iz otpadnih voda primjenom heterogene fotokatalize, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2020)
- [14] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04580> (pristupljeno 12. kolovoza 2024.)
- [15] Wu, J., Zheng, W., Chen Y., Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives (2022)
- [16] Pichat, P., Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications, (Wiley-VCH, 2013).
- [17] Boonen, E., Beeldens, A., Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium, *Coatings* 4, 553 (2014).
- [18] Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., Pillai, S. C., Photocatalytic Hydrogen Production Using Metal Doped TiO<sub>2</sub>: A Review of Recent Advances, *Appl. Catal. B Environ.* 244, 1021 (2019)
- [19] Low, J., Cheng, B., Yu, J., Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Performance of TiO<sub>2</sub>: A Review, *Appl. Surf. Sci.* 392, 658 (2017)
- [20] Seo, J.W., Chung, H., Kim, M. Y., Lee, J., Choi, I. H., Cheon, J., Development of WaterSoluble Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Photocatalytic Cancer-Cell Treatment, *Small* 3, 850 (2007).
- [21] Yadav, H. M., Kim, J. S., Pawar, S. H., Developments in Photocatalytic Antibacterial Activity of Nano TiO<sub>2</sub>: A Review, *Korean J. Chem. Eng.* 33, 1989 (2016).
- [22] Zhang, Y., Sillanpää, M., Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, u: *Adv. Water Treat.*, Elsevier, (2020) 289–366.



- [23] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (2011) 387–403
- [24] Bakić, K., Fotokatalitička razgradnja fenolnih spojeva TiO<sub>2</sub> katalizatorima, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2017)
- [25] Raič, M., Sinteza i primjena mezoporoznog SBA-15 dopiranog kadmijem za fotorazgradnju neonikotinoide in-sekticida imidakloprida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2023)
- [26] <https://eoleaf.com/de/pages/alles-uber-photokatalyse?srsId=AfmBOorXfOptARWBGE0NiodjtVznBwldS1eMtcMamgy9Q94P3C2d0dk1> (pristupljeno 17. kolovoza 2024.)
- [27] Bačić, S., Optimiranje fotokatalitičke razgradnje acetamiprida metodom odzivnih površina, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb (2022)
- [28] Styliđi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., Visiblelight-Induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Appl. Catal. B* 47 (2004) 189- 201.
- [29] Zadro, K., Fotokataliza u zaštiti okoliša i proizvodnji energije, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, (2018)
- [30] <https://encyclopedia.pub/entry/8334> (pristupljeno 20. kolovoza 2024.)
- [31] Piler, K., Bahrim, C., Twagirayezu, S., Benson, T. J., Lattice Disorders of TiO<sub>2</sub> and Their Significance in the Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>, u: *Advances in Catalysis*, Academic Press (2020) 109-233.
- [32] Bagheri, S., Muhd Julkapli, N. M., Hamid, S. B. A., Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis, *Scientific World Journal* (2014)
- [33] [https://www.who.int/health-topics/ultraviolet-radiation#tab=tab\\_1](https://www.who.int/health-topics/ultraviolet-radiation#tab=tab_1) (pristupljeno 21. kolovoza 2024.)
- [34] Nicolella, C., Rovatti, M., Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, *Chem. Eng. J.* 69 (1998) 119–126.

- [35] Taranto, J., Frocho, D., Pichat, P., Modeling and optimizing irradiance on planar, folded, and honeycomb shapes to maximize photocatalytic air purification, *Catal. Today* 122 (2007) 66–77.
- [36] Wu, J. F., Hung, C.-H., Yuan, C.-S., Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor, *J. Photochem. Photobio. A* 170 (2005) 299–306.
- [37] Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A., Alfano, O. M, Simulation of a multiannular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2007) 1138–1154.
- [38] Taghipour, F., Mohseni, M., CFD Simulation of UV Photocatalytic Reactors for Air Treatment, *AIChE J.* 51 (2005) 3039–3047.
- [39] Stankiewicz, A. I., Moulijn, J. A., Process intensification: transforming chemical engineering, *Chem. Eng. Prog.* 96 (2000) 22–34.
- [40] Zelić, I. E., Gilja, V., Tomašić, V., Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, *Kem. Ind.* 70 (5-6) (2021) 275–292
- [41] Shwetharani, R., Chandan, H. R., Sakar, M., Balakrishna, G. R., Reddy, K. R., Raghu, A. V., Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications, 45 (2020) 18289-18308.
- [42] Iglesias, O., Rivero, M. J., Urriaga, A. M., Ortiz, I., Membrane-based photocatalytic systems for process intensification, 305 (2016) 136-148.
- [43] Constantino, D., Dias, M., Silva, A., Faria, J., Silva C., Intensification strategies for improving the performance of photocatalytic processes: A review, 340 (2022)
- [44] Xie, F., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., Ye, D., Zhang, B., Yu, Y., CO<sub>2</sub> utilization: Direct power generation by a coupled system that integrates photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with photocatalytic fuel cell, 32 (2019) 31-36
- [45] Wang, D., Li, Y., Puma, Lianos, P., Wang, C., Wang, P., Photoelectrochemical cell for simultaneous electricity generation and heavy metals recovery from wastewater, 323 (2017) 681-689.