

Fotokatalitička razgradnja organskih onečišćivala potpomognuta magnetskim poljem

Kapac, Petra

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:149:047005>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Kapac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2024.

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

Kandidatkinja **Petra Kapac**

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 PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Kapac

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA ORGANSKIH ONEČIŠĆIVALA
POTPOMOGNUTA MAGNETSKIM POLJEM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi povjerenstva:

Zagreb, 2024.

SAŽETAK

Fotokatalitički procesi u posljednjem desetljeću pronalaze sve veću primjenu u zaštiti okoliša. Nova istraživanja u ovom području sve su više usmjerena na ekološki prihvatljive metode razgradnje organskih onečišćivala u vodi, tlu te zraku te se posebno učinkovito pokazala upravo heterogena fotokataliza s obzirom na svoje brojne prednosti. Cilj ovog rada bio je istražiti učinak magnetskog polja na potencijalno poboljšanje razgradnje organskih onečišćivala procesom fotokatalize.

U uvodnom dijelu objašnjen je mehanizam fotokatalize te je opisan TiO_2 fotokatalizator koji je i dalje najčešće korišten fotokatalizator u praksi iako se koriste i različiti drugi. Navedeni su i najčešće korišteni fotokatalitički reaktori te potencijalni smještaj fotokatalizatora u njima o čemu će uvelike ovisiti i učinkovitost samog fotokatalitičkog procesa. Osim o položaju fotokatalizatora, na učinkovitost fotokatalize može se utjecati i različitim čimbenicima pa je tako istraživana i učinkovitost temperature, početne koncentracije reaktanata, intenziteta i vrste zračenja, koncentracije kisika itd. na fotokatalizu. U radu je detaljno opisan učinak magnetskog polja na učinkovitost fotokatalize, odnosno na razgradnju organskih onečišćivala. Otkriveno je da magnetsko polje na fotokatalizu može utjecati na tri načina: induciranjem Lorentzove sile, regulacijom polarizacije spina elektrona te odvajanjem parova elektron – šupljina pomoću magnetootpora. U završnom dijelu rada ispitan je učinak magneta različite izvedbe i jačine na razgradnju različitih organskih onečišćivala te je zaključeno da magnetsko polje pozitivno djeluje na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje jer se konstanta brzine reakcije povećala u prosjeku oko 50 %.

Daljnijim razvojem fotokatalize i otkrivanjem novih fotokatalizatora moći će se utjecati na sve aktualnije probleme vezane uz stanje okoliša i energetske probleme čime će se poboljšati kvaliteta ljudskog života.

Ključne riječi: fotokataliza, fotokatalizator, fotoreaktor, magnetsko polje

ABSTRACT

Photocatalytic processes have found increasing applications in environmental protection over the past decade. New research in this field is increasingly focused on environmentally friendly methods for the degradation of organic pollutants in water, soil, and air. Heterogeneous photocatalysis has proven particularly effective, given its numerous advantages. The aim of this paper was to investigate the effect of a magnetic field on the potential improvement of organic pollutant degradation through the photocatalysis process.

The introductory section explains the mechanism of photocatalysis and describes the TiO₂ photocatalyst, which remains the most commonly used in practice, although various others are also utilized. The most commonly used photocatalytic reactors and the potential placement of the photocatalyst within them are discussed, as these factors greatly influence the efficiency of the photocatalytic process. In addition to the position of the photocatalyst, various factors can affect the efficiency of photocatalysis, such as temperature, initial concentration of reactants, intensity and type of radiation, oxygen concentration, and more.

The paper provides a detailed description of the effect of the magnetic field on the efficiency of photocatalysis, specifically on the degradation of organic pollutants. It was discovered that the magnetic field can influence photocatalysis in three ways: by inducing the Lorentz force, regulating electron spin polarization, and separating electron-hole pairs via magnetoresistance. In the concluding part of the paper, the effect of magnets of different designs and strengths on the degradation of various organic pollutants was examined, and it was concluded that the magnetic field positively affects the efficiency of photocatalytic degradation, as the reaction rate constant increased by approximately 50% on average.

Further development of photocatalysis and the discovery of new photocatalysts could address increasingly pressing issues related to environmental and energy problems, thereby improving the quality of human life.

Keywords: photocatalysis, photocatalyst, photoreactor, magnetic field

SADRŽAJ

1. UVOD.....	7
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Onečišćenje vode	2
2.1.1 Metode uklanjanja nečistoća iz vode.....	3
2.2 Napredni oksidacijski procesi.....	4
2.3 Osnove fotokatalize	6
2.4 Heterogena fotokataliza	7
2.5 Titanijev (IV) oksid fotokatalizator	9
2.6 Izvedbe fotokatalitičkih reaktora	10
2.6.1 Cijevni reaktori	10
2.6.2 Monolitni cijevni reaktor	11
2.6.3 Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora	11
2.6.4 Anularni reaktori.....	12
2.6.5 Pločasti reaktori	13
2.7 Utjecajni parametri na fotokatalitički proces	13
2.7.1 Karakteristike reaktanata i njihova početna koncentracija	14
2.7.2 Relativna vlažnost	15
2.7.3 Katalizator i njegova svojstva	15
2.7.4 Koncentracija kisika	15
2.7.5 Temperatura	16
2.7.6 Intenzitet i vrsta zračenja	17
2.7.7 pH-vrijednost.....	18
2.7.8 Magnetsko polje	18
3. UTJECAJ MAGNETSKOG POLJA NA FOTOKATALIZU	19
3.1 Magnetizam	19
3.2 Lorentzova sila	21
3.3 Spinska polarizacija	23
3.4 Magnetooppor	26
3.5 Učinak magnetskog polja na fotokatalitičku razgradnju onečišćivala	27
4. ZAKLJUČAK.....	30
5. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	31
6. LITERATURA	33

1. UVOD

Voda je temelj svog živog svijeta bez kojeg ne možemo. Također poznata kao i univerzalno otapalo te može otopiti više tvari nego i jedna druga tekućina što je glavni razlog zašto se tako lako zagađuje. Onečišćena voda sa sobom donosi mnoge opasnosti po ljudsko zdravlje, ali i za ekosistem u njoj i oko nje. Onečišćenje vode predstavlja jedan od glavnih problema današnjice zbog sve većeg nedostatka pitke vode. Mnogi su izvori onečišćenja, ali jedan od najčešćih su organski spojevi koji mogu dovesti do ozbiljnih problema po ljudsko zdravlje. Prema podacima, danas čak 2,4 milijarde ljudi živi bez nekog oblika vodoopskrbe. Smanjenje oko trećine svjetske biološke raznolikosti posljedica je onečišćenja vodenih resursa. U posljednjih nekoliko desetljeća, Europa ali i Svijet ulažu znatne napore u pročišćavanje vodenih resursa i očuvanje biološke raznolikosti. Jedan od glavnih opasnosti predstavlja poljoprivredna uporaba pesticida, antibiotika i gnojiva pa je razvoj strategija za njihovo smanjenje jedna od ključnih sastavnica Europskog zelenog plana.

Napredni oksidacijski procesi (engl. AOP) u nekoliko posljednjih desetljeća uživaju sve veći interes kao alternativna metoda pročišćavanja otpadnih voda. Njihova mogućnost pretvorbe toksičnih i kancerogenih organskih spojeva u biorazgradive spojeve te mogućnost dezinfekcije, obezbojenja i dezodorizacije otpadne vode gotovo bez nastanka sekundarnog otpada čine ih posebno važnima s ekološkog aspekta. Postoji nekoliko naprednih oksidacijskih procesa, a kao jedan od najzanimljivijih pokazao se proces fotokatalize.

Iako se koristi već neko vrijeme, fotokataliza se smatra relativno novom metodom koja još u potpunosti nije istražena. Fotokataliza je proces u kojemu se koristi svjetlosna energija za ubrzanje kemijske reakcije. Ima široku primjenu, a najčešće se koristi za razgradnju onečišćujućih tvari u zraku i vodi te za probleme povezane s energijom. Kao fotokatalizator najčešće se koristi titanijev dioksid jer se radi o jeftinom, ne-toksičnom i postojanom materijalu. Budući da se radi o ekološki prihvatljivoj metodi, sve veći fokus se stavlja i na pripremu drugih fotokatalitički aktivnih materijala. Na fotokatalizu utječu mnogi čimbenici kao što je temperatura, pH, početna koncentracija reaktanata, intenzitet i vrsta zračenja, ali i magnetsko polje, čiji je učinak na fotokatalitičke procese slabije istražen. Cilj ovog rada je istražiti učinak magnetskog polja na fotokatalitičku razgradnju organskih spojeva pregledom dostupne literature.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Onečišćenje vode

Onečišćenje vode predstavlja ispuštanje stranih tvari u more, rijeke, potoke, podzemne vode, oceane i ostale oblike vode do te mjere da ometaju korisno korištenje vode i prirodno funkcioniranje ekosistema. Uz otpuštanje različitih tvari kao što su kemikalije, mikroorganizma, plastike i različitih vrsta otpadnih tvari, onečišćenje vode uključuje i oslobađanje energije u obliku topline ili radioaktivnosti u vodu. S obzirom na to kako onečišćivala dolaze u vodu, onečišćenje se može podijeliti na točkasto i difuzno. Kada onečišćenje dolazi iz samo jednog izvora govorimo o točkastome. Najčešće dolazi iz različitih industrija kao što su farmaceutska ili petrokemijska, ali također uključuje i nekontrolirano curenje iz septičkih sustava te industrija. U odnosu na ostale vrste onečišćenja, točkasti izvor se može puno lakše kontrolirati iako može utjecati na velike količine vode, udaljene kilometrima od izvora. Difuzno onečišćenje javlja se na širokom području i ne može se točno odrediti jedinstveni izvor, kao što je na primjer onečišćenje iz prometa, poljoprivrede, agrokulture i šumarstva. Vrlo ga je teško za regulirati jer se ne može sa sigurnošću odrediti točan uzročnik. [1] Indeks onečišćenja vode, engl. WPI primjenjuje se za sve oblike vode te se koristi za kontrolu i nadzor voda

Prema indeksu onečišćenja, kvaliteta vode se dijeli u 4 kategorije [2];

Tablica 1 – Kategorije vode prema indeksu onečišćenja (WPI) [2]

WPI	KATEGORIJA
<0,5	Odlična kvaliteta
0,5-0,75	Dobra kvaliteta
0,75-1	Djelomično onečišćena voda
>1	Veoma onečišćena voda

Mnoge tvari uzrokuju onečišćenje voda i time različito utječu na ljudsko zdravlje i bioraznolikost [1];

- Patogeni organizmi-mikroorganizmi koji su uzročnici mnogih bolesti i najčešće u vodu dospjevaju iz kanalizacije
- Farmaceutici-spojevi koji se upotrebljavaju za liječenje i sprječavanje raznih bolesti kod ljudi i životinja, a u vodama štete morskim organizmima te mogu uzrokovati otpornost na antibiotike

- Biljna hranila-prvenstveno se odnosi na fosfate i nitrate koji u suvišku potiču rast algi i time dovode do cvjetanja algi čime se smanjuje količina otopljenog kisika u vodi
- Toksične tvari kao što su olovo, živa i krom koje u vodu dospijevaju iz nepropisno zbrinutih otpadnih voda iz različitih industrija
- Sediment koji nastaje erozijom tla ili građevinskim aktivnostima, ometa prodor Sunčevog svjetla te remeti ekološku ravnotežu
- Toplina se također smatra onečišćivačem jer smanjuje sposobnost vode da otope kisik zbog čega mnoge vodene vrste ne mogu opstati, glavni izvor topline je rashladna voda iz postrojenja
- Organska onečišćivala-široka skupina koja uključuje petrolej, pesticide i farmaceutike te druge organske spojeve
- Anorganska onečišćivala- teški metali, amonijak i njegovi spojevi te fosfati

2.1.1 Metode uklanjanja nečistoća iz vode

Prije nego što se onečišćena voda može koristiti za piće i u kućanstvima potrebno ju je pročititi. Voda je onečišćena kada sadrži toliko nečistoća da se ne može koristiti za piće, ribolov ili plivanje i kao takva se mora obraditi različitim postupcima, ovisno o tome čime je onečišćena [3]. Sve do kraja 19.stoljeća i početka 20., otpadna voda otpuštala se direktno u najbliži oblik vode bez ikakve vrste obrade, međutim nakon toga voda je morala proći kroz fizičku, mehaničku, biološku ili kemijsku obradu kako bi se uklonila onečišćivala. Razvojem ljudske svijesti o važnosti čiste i sigurne vode pravila i načini obrade vode su se postrojila te dovela do šire regulative zbrinjavanje otpadnih voda. Obrada vode se može podijeliti u 3 skupine [4] ;

1. Mehaničko (primarno) pročišćavanje

Mehaničkim procesima odvajaju se krupne i čvrste tvari kao što je plastika, lišće, grane, kamenčići, ulja i masti itd. Otpadna voda prolazi kroz rešetke, čvrste tvari se na njima zadržavaju, a voda prolazi dalje. Mehanički procesi uključuju rešetanje i/ili usitnjavanje, taloženje i isplivavanje te izjednačavanje [4].

2. Biološko (sekundarno) pročišćavanje

Biološki procesi obrade slični su procesima samočišćenja u prirodnim vodama samo što se odvijaju u ograničenim prostorima, kraćem vremenu i uz kontrolu čimbenika koji utječu na sam proces. Provodi se pomoću mikroorganizama, a prema količini otopljenog kisika mogu se podijeliti na: anaerobno kiselo vrenje (kada u vodi nema otopljenog

kisika), aerobnu razgradnju (kada u vodi ima dovoljno otopljenog kisika) i bakteriološku oksidaciju i redukciju (oksidacija Fe, Mn, sumpornih spojeva i redukcija i oksidacija dušikovih spojeva) [4].

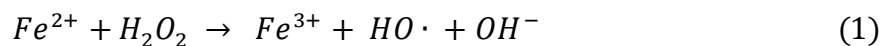
3. Fizikalno-kemijsko pročišćavanje

Najznačajniji fizikalno-kemijski procesi su koagulaciji i flokulacija. Koagulacijom se manje čestice sjedinjavaju u veće nakupine, tj. agregate. Koristi se za destabilizaciju koloida i fosfata te se tako u otpadnim vodama smanjuje količina pjene i masnoća. Flokulacija je proces sličan koagulaciji samo što umjesto grudica nastaju pahuljice, odnosno koloidne neutralne čestice se povezuju u veće nakupine koje nazivamo flokulama. Fizikalno-kemijski procesi uključuju i membranske procese, ionsku zamjenu i adsorpciju [4] .

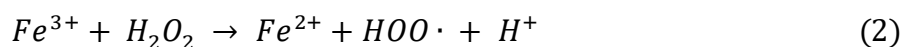
2.2 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (engl. AOP, Advanced oxidation processes) u posljednjih par desetljeća sve češće se upotrebljavaju kao zamjena klasičnim postupcima obrade otpadne vode. AOP postupci čine skupinu kemijskih postupaka obrade čija je svrha uklanjanje organskih i anorganskih onečišćivala iz vode oksidacijom putem reakcija s hidroksilnim radikalima OH \cdot . Oksidacija se može provoditi uz prisutnost vodikova peroksida (Fentova oksidacija), ozona (ozonizacija), kisika i zraka, a u nekim slučajevima i u kombinaciji s UV zračenjem ili sa specifičnim katalizatorima [5]. Glavna prednost AOP procesa u odnosu na kemijske, biološke i fizikalne procese obrade vode je njihova brzina i djelotvornija razgradnja organskih onečišćivala u vodi, kao što su pesticidi, aromatski spojevi, farmaceutici, hlapivi organski spojevi te razni naftni derivati. Onečišćivala se u idealnom slučaju oksidacijom razgrađuju do vode i ugljičnog dioksida uz zanemarive količine sekundarnog otpada. Za odvijanje naprednih oksidacijskih procesa nužan je neki oblik energije, kao što je kemijska, energija zračenja ili električna energija, čijim djelovanjem nastaju hidroksilni radikali koji oksidiraju veliki dio kompleksnih spojeva u otpadnim vodama pri atmosferskom tlaku i temperaturi [6]. Jedan od najstarijih naprednih oksidacijskih procesa je Fentonova oksidacija, koju je 1894 .razvio Henry John Horstman Fenton. Fentonov proces uključuje reakciju vodikova peroksida u prisutnosti željezovih iona (Fe^{2+} ili Fe^{3+}) u kiselom mediju kako bi se došlo do jakog oksidacijskog medija, odnosno hidroksilnog radikala [7].

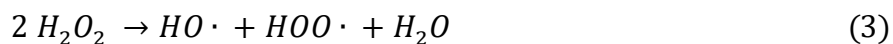
1. Inicijacija Fentonovog reagensa



2. Regeneracija Fe^{2+} katalizatora



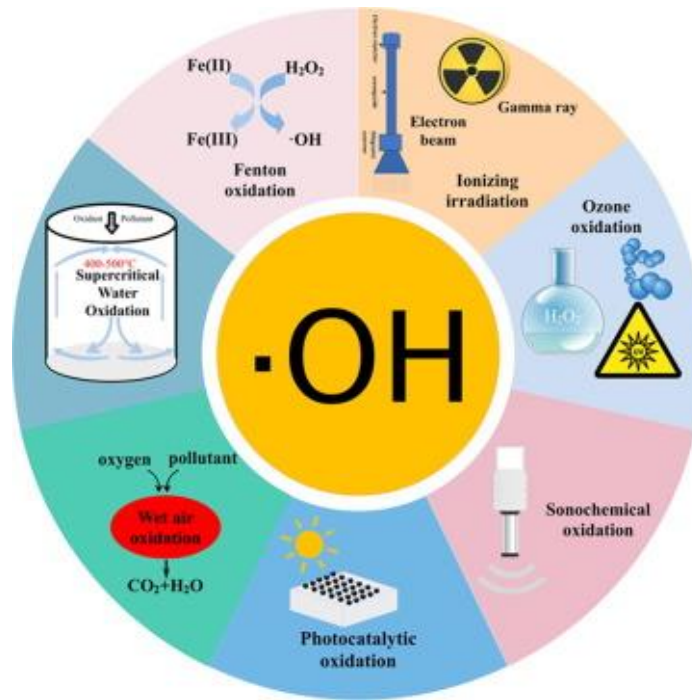
3. Sumarna jednačba



Ovisno o načinu nastajanja OH radikala, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti u 4 skupine [7];

- Kemijski procesi -za oksidaciju najčešće se koriste vodikov peroksid (H_2O_2) i ozon (O_3), uključuje Fentonove i njemu slične procese
- Mehanički procesi – pod utjecajem ultrazvuka
- Električni procesi – pod djelovanjem električne energije
- Fotokemijski procesi – pod utjecajem UV zračenja uz prisutnost oksidansa (H_2O_2, O_3) ili katalizatora (TiO_2, ZnO)

Pod fotokemijske napredne oksidacijske procese spada i fotokataliza koja pronalazi sve veću primjenu u obradi vode kako za pročišćavanje pitke vode tako i za obradu industrijskih i otpadnih voda. Usprkos brojnim prednostima, napredni oksidacijski procesi nisu prigodni za pročišćavanje otpadnih voda u kojima je koncentracija ukupne organske tvari veća od 1000 mg/L pa se koriste nakon što je otpadna voda prošla primarnu i sekundarnu obradu [6].



Slika 1 – Podjela oksidacijskih naprednih procesa [8]

2.3 Osnove fotokatalize

Fotokataliza predstavlja ubrzanje kemijske reakcije energijom zračenja koja djeluje izravno ili pobuđujući tvar koja zatim katalizira glavnu reakciju [9]. Fotokatalizator je tvar koja ubrzava kemijsku reakciju apsorpcijom svjetla. Fotokataliza za odvijanje reakcije koristi neki izvor svjetla, kao što je Sunce ili neki drugi umjetni izvor, te poluvodiče. Tijekom fotokatalize stvara se par elektron – šupljina izlaganjem poluvodiča svjetlosti. U nekoliko posljednjih godina, fotokataliza dobiva posebnu pozornost zbog izvrsne mogućnosti razgradnje širokog spektra toksičnih spojeva, koristeći samo svjetlosnu energiju što uveliko smanjuje probleme onečišćenja okoliša [10].

Mnoge su prednosti fotokatalize pa tako svoju primjenu nalazi u [11];

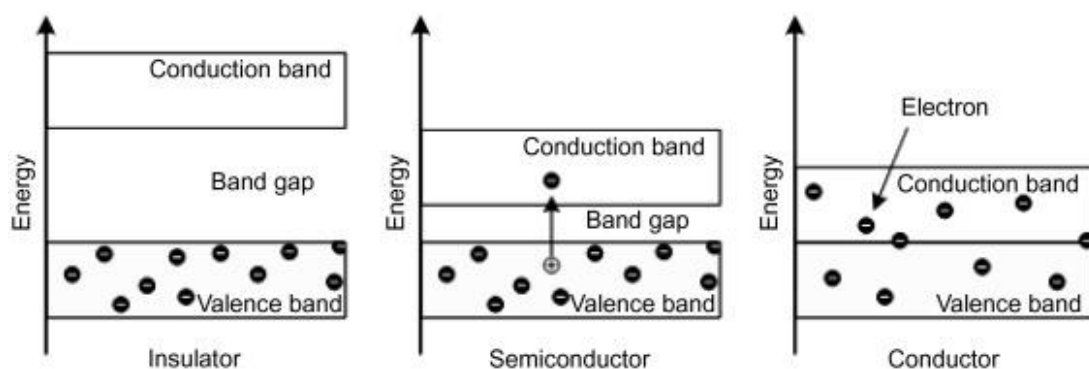
- Organskoj sintezi – sinteza složenih organskih spojeva
- Zaštiti okoliša – pročišćavanje vode i razgradnja organskih onečišćivala
- Medicinska kemija – inovativne sintezne tehnike farmaceutika
- Proizvodnji kemijskog goriva – vodik nastao analizom vode, koji se dalje koristi kao gorivo
- Redukciji CO_2 – značajan prinos borbi protiv globalnog zatopljenja

- Stereoselektivnim reakcijama – kombinacijom fotokatalizatora i kiralnog organskog katalizatora, dolazi se do vrlo efektivne strategije odvijanja nedostižnih stereoselektivnih reakcija

Kao i sve katalize, ovisno o agregatnom stanju katalizatora i reaktanta, fotokataliza se može podijeliti na homogenu i heterogenu. U homogenoj fotokatalizi, fotokatalizator i reaktanti su istoj fazi, dok su u heterogenoj u različitim.

2.4 Heterogena fotokataliza

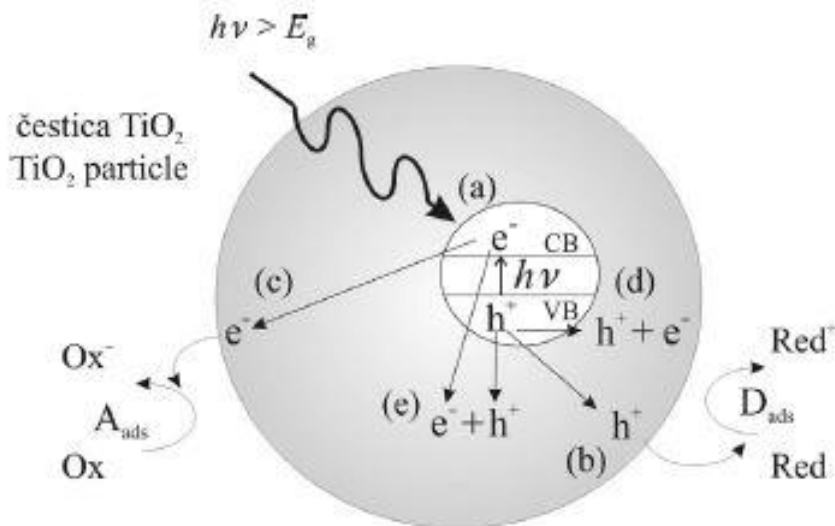
Energetska barijera između popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB) predstavlja tzv. zabranjenu zonu, E_g u kojoj elektroni ne mogu postojati. Materijali se mogu podijeliti u 3 skupine na temelju iznosa energije zabranjene zone pa tako postoje metali, odnosno vodiči ($E_g < 1,0$ eV), poluvodiči ($E_g < 1,5-3,0$ eV) i izolatori ($E_g > 5,0$ eV) [10].



Slika 2 – Podjela materijala s obzirom na širinu zabranjene zone; (a) izolatori, (b) poluvodiči, (c) vodiči [10]

Većina fotokatalizatora su po prirodi poluvodiči koji su u stanju pri sobnoj temperaturi provoditi električnu struju. Kada su fotokatalizatori izloženi svjetlu određene valne duljine, energije jednake ili veće od E_g , elektron iz valentne vrpce apsorbira fotone te se pobuđuje u vodljivu vrpcu pri čemu se u valentnoj vrpici stvara šupljina, $h\nu_{VB}^+$. Dolazi do fotoeksitacije elektrona te nastaje par elektron-šupljina unutar fotokatalizatora, koji može reagirati na nekoliko načina. Nastali par može sudjelovati u prijenosu naboja na tvari koje su adsorbirane na površini fotokatalizatora, a ako je taj fotokatalizator inertan prijenos naboja na adsorbirane molekule je stalan te dolazi do oslobađanja energije u obliku topline. Taj proces nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Brzina i vjerojatnost prijenosa naboja ovisi o položaju energetske

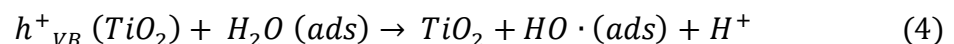
vrpce poluvodiča i o redoks potencijalu adsorbirane molekule. Rekombinacija para elektron – šupljina može se dogoditi na površini fotokatalizatora, u njegovoj unutrašnjosti ili do nje može doći oslobađanjem topline. Prijenos naboja je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površini fotokatalizatora. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu dospjeti na površinu fotokatalizatora gdje će elektron moći reducirati elektron – akceptore, dok će šupljina reagirati kao elektron-akceptor i primiti elektron od donora koji se oksidira [12].



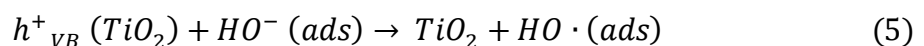
Slika 3 – Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D , (c) redukcija adsorbirane molekule A , (d) rekombinacija na površini čestice i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice [12]

Hidroksilni radikali ($OH \cdot$) mogu nastati na dva načina [12] ;

1. Reakcijom šupljine sa adsorbiranom molekulom vode



2. Reakcija šupljine s hidroksilnim ionom na površini fotokatalizatora TiO_2

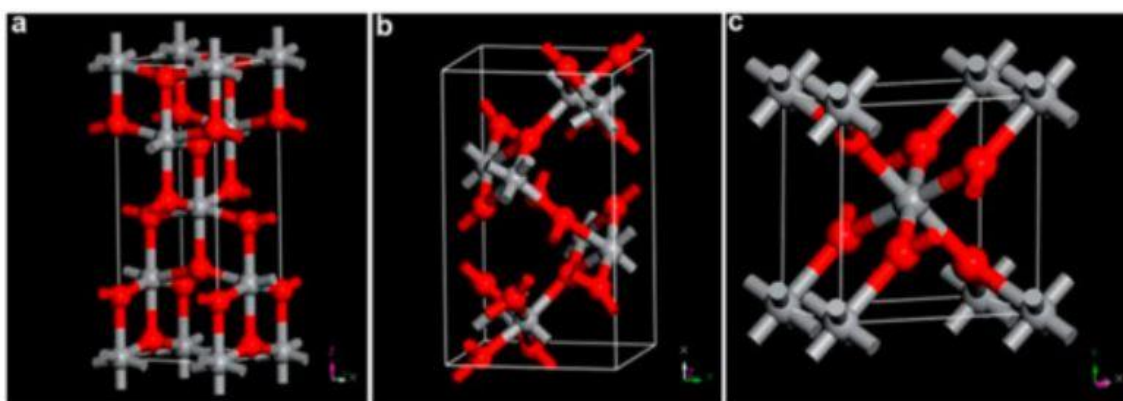


Dva su osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prvi mehanizam pretpostavlja da šupljine valentne vrpce fotokatalizatora reagiraju izravno s organskim spojevima, a drugi da hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini. Prema Langmuir – Hinshelwoodovim mehanističkim modelima do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča, a prema Eley – Ridealovovim mehanističkim modelima hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju. Heterogena

poluvodička fotokataliza se većinski zasniva na korištenju TiO_2 kao fotokatalizatora, ali postoje i drugi poluvodiči koji se koriste kao što su SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 itd [12].

2.5 Titanijev (IV) oksid fotokatalizator

Titanijev (IV) oksid tj. titanijev dioksid je bijela krutina koja ima veliku učinkovitost, nisku cijenu, netoksičan je, stabilan i lako dostupan. S time da je bezopasan koristi se u mnogim kozmetičkim proizvodima pa tako bijela boja paste za zube potječe upravo od njega. Koristi se i u prehrambenoj industriji kao umjetno bojilo za hranu, a sve se češće može naći u farmaceutskoj industriji [13]. Najčešće je korišten fotokatalizator jer se pokazao učinkovitim za uklanjanjem širokog spektra organskih spojeva u vodi. Javlja se u tri kristalne modifikacije; tetragonskoj (mineral rutil i mineral anatas), romboedarskoj (mineral brukit). Fotokatalitičku aktivnost pokazuju dva kristalna oblika; anatazni i rutilni. Anatazni oblik ima zabranjenu zonu od 3,23 eV što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV- dijelu spektra ($\lambda = 384 \text{ nm}$), dok rutilni oblik ima nešto manju zabranjenu zonu od 3,02 eV ($\lambda = 411 \text{ nm}$). Anatazni oblik je dugo poznat kao fotoaktivniji u odnosu na rutilni oblik zbog visoke gustoće, spore rekombinacije nositelja naboja, vrlo konzekventnog površinski adsorbiranog hidroksilnog radikala i visoke kemijske stabilnosti. Međutim i rutilni oblik ima prednosti u odnosu na anatazni oblik, koji pri valnim duljinama većim od 385 nm pokazuje veliki pad aktivnosti zbog deaktivacije [12].



Slika 4 – Kristalne strukture TiO_2 : (a) rutilni oblik, (b) brukitni oblik, (c) anatazni oblik [14]

Zbog široke zabranjene zone TiO_2 većinski apsorbira samo fotone UV-zračenja, a budući da sunčeva svjetlost sadrži samo malu količinu UV zračenja i da svjetiljke u kućama emitiraju svjetlost vidljivog spektra, nastoji se promijeniti prag apsorpcije TiO_2 iz UV-područja prema vidljivom dijelu spektra. Jedna od najučinkovitijih metoda pokazalo se dopiranje nemetalima

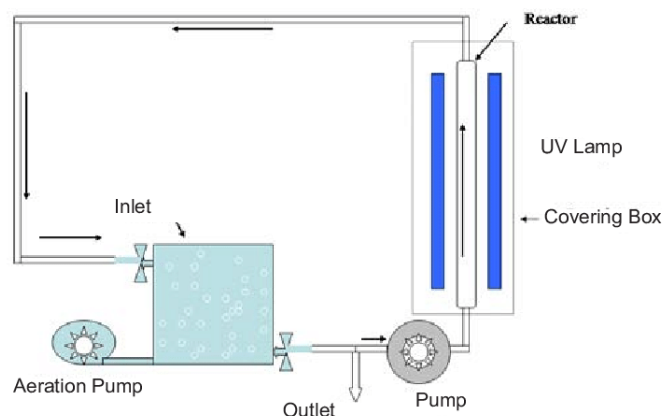
čime se postigao pomak apsorpcije TiO_2 u vidljivi dio spektra. Jedan od nedostataka TiO_2 katalizatora je da učestalom uporabom dolazi do potpunog pada njegove aktivnosti tj. dolazi do njegove deaktivacije na što ukazuje promjena boje katalitičkog sloja od bijele do žuto-smeđe, a nakon toga vrlo ga je teško ponovno reaktivirati [12].

2.6 Izvedbe fotokatalitičkih reaktora

Postoje različite izvedbe fotokatalitičkih reaktora, tj. fotoreaktora, a odabir ovisi o uvjetima u kojima se proces provodi i vrsti onečišćenja koju je potrebno ukloniti. S obzirom na način rada dijele se na kotlaste i protočne. Kotlasti reaktori primjenu najčešće pronalaze u laboratorijima gdje se koriste za određivanje kinetike reakcije ili za određivanje učinkovitosti fotokatalizatora. Protočni reaktori koriste se kada imamo kontinuirani izvor onečišćenja. Prema geometriji, fotoreaktori se mogu podijeliti na cijevne, anularne i pločaste [12].

2.6.1 Cijevni reaktori

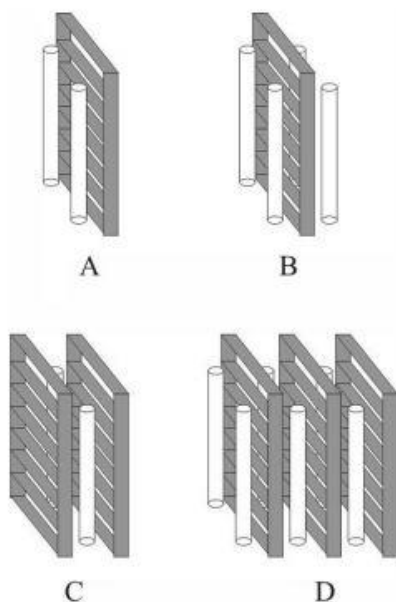
Zbog njihove jednostavne izvedbe najčešće su korišteni fotoreaktori. Onečišćeni plin prolazi uzduž cijevi u kojoj je smješten katalizator u nekom od mogućih oblika; tanki sloj na stijenci, fluidizirane čestice, monolitni oblik ili u praškastom obliku na odgovarajućem nosaču. Nekoliko je različitih izvedbi cijevnih reaktora; reaktori s praškastim slojem TiO_2 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 permeabilnim stijenkama itd. [12].



Slika 5 – Cijevni fotokatalizator s vrtložnim slojem [15]

2.6.2 Monolitni cijevni reaktor

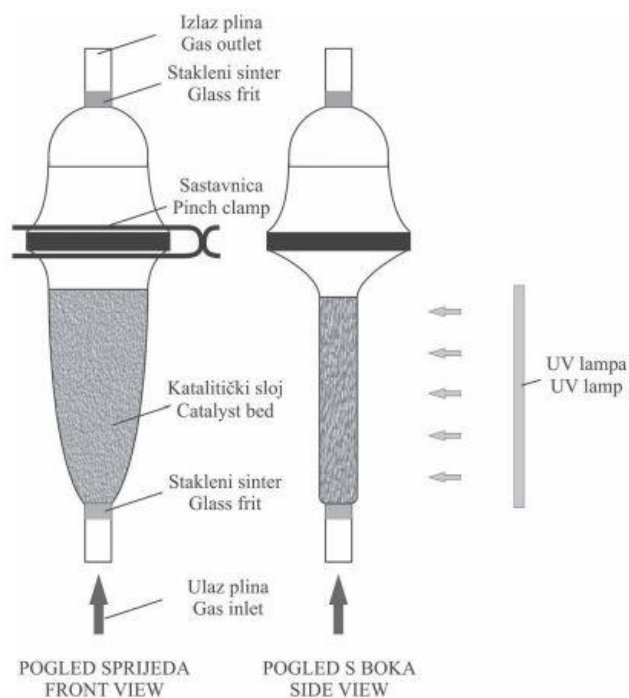
Monolitni reaktori razvijeni su za obradu ispušnih plinova iz automobila, a kasnije su našli i druge primjene kao npr. za selektivnu katalitičku redukcija dušikovih oksida i dr. Monolitni ili sačasti reaktori sastoje se od više paralelnih kanala čiji su promjeri veličine milimetra. Prednosti takvih reaktora je mali pad tlaka, tj. mali gubici, velik omjer površine katalizatora i ukupnog volumena reaktora, jednostavni prijenos u veće mjerilo, dobra toplinska i mehanička vodljivost itd.. Glavni nedostatak im je slabo osvjetljenje katalitičkog sloja. U samom reaktoru nalazi se jedan ili više slojeva monolitnih katalizatora, a između njih smještene su UV-lampe. [12]. Za učinkovit rad sustava nužno je osigurati dobar odnos položaja lampe, fotokatalizatora i načina prolaska reakcijske smjese kroz reaktor [15].



Slika 6 – Shematski prikaz različitih položaja UV-lampe i fotokatalizatora u monolitnoj izvedbi fotoreaktora [12]

2.6.3 Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora

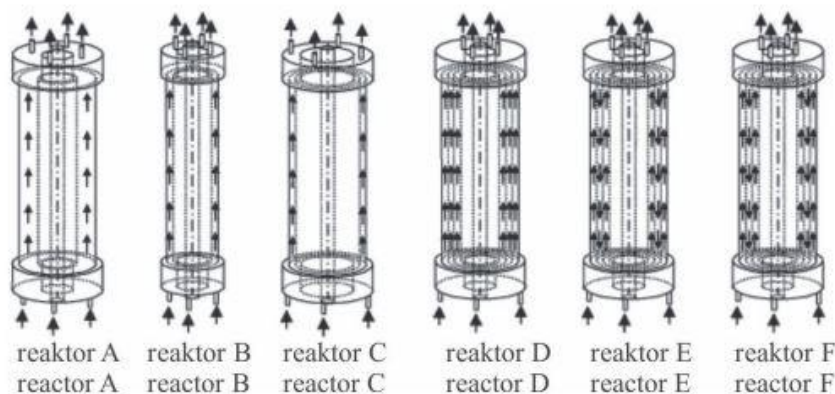
Reaktori s fluidiziranim slojem, koji može biti vrtložni ili uzvitlani, imaju mogućnost obrade velike količine ulaznog plina. Izvedba ovakvih fotoreaktora osigurava im mali pad tlaka i djelotvoran kontakt čvrstog katalizatora i plinovitih reaktanata pod UV-zračenjem. Poprečni presjek vrha fotoreaktora je za 125 % veći od presjeka donjeg dijela, čime se sprječava mogućnost odnošenja katalitičkih čestica u struji izlaznog plina. Kvarcni filtri se upotrebljavaju kako bi se postigla jednolika osvjetljenje fluidiziranog sloja. Zrcalna kutija koja okružuje reaktor sprječava gubitak svjetlosti i povećava učinkovitost reflektiranjem svjetla [12].



Slika 7- Shematski prikaz reaktora s fluidiziranim slojem katalizatora [12]

2.6.4 Anularni reaktori

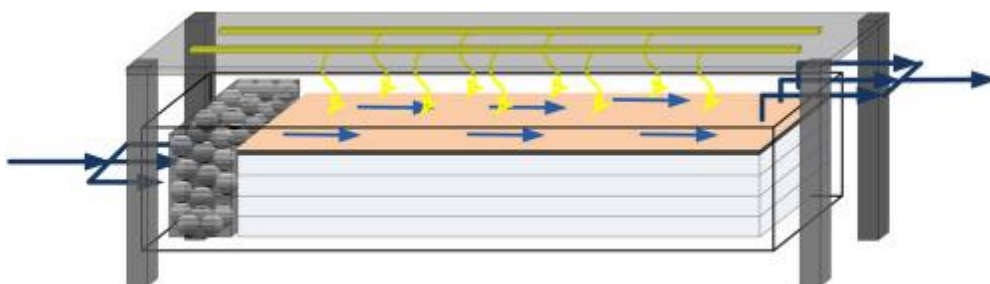
Anularni reaktor, koji čini posebnu izvedbu cijevnih reaktora, sastoji se od dva koncentrična cilindra (najčešće staklena). Reakcijska smjesa prolazi između ta dva cilindra, koji se najčešće izrađuju od borosilikatnog stakla propusnog za UV-zračenje. Na unutarnju stijenku vanjskog cilindra nanosi se tanki sloj katalizatora. Centralno postavljena UV-lampa, smještena u unutarnjem cilindru, osigurava se homogeno osvjetljenje reaktora. 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. Multianularni su izvedba anularnih cijevnih reaktora, gdje se na svaku stijenku nanosi fotokatalizator, dok između cijevi prolazi reakcijska smjesa [12].



Slika 8-(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 [12]

2.6.5 Pločasti reaktori

Kod pločastih reaktora, tanki sloj fotokatalizatora se nanosi na ravan ili valovit nosač, izrađen od stakla ili metala, čime se osigurava da je tok reakcijske smjese paralelan s pločom na koju je nanesen fotokatalizator. UV-lampa nalazi se unutar ili izvan reaktora tako da zračenje prodire u reaktor kroz staklo prozora, koje je postavljeno tako da ulazni i izlazni tok reakcijske smjese postiže ujednačen i razvijen tok. Prednost pločastih reaktora je njihova jednostavnost pri izradi i analizi pa se upotrebljavaju češće za dobivanje kinetičkih podataka za modeliranje složenijih sustava kao što su anularni reaktori [12].



Slika 9- Primjer pločastog fotoreaktora [16]

2.7 Utjecajni parametri na fotokatalitički proces

Brzina fotokatalitičke reakcije mijenja se ovisno o parametrima koji na nju utječu. Neki od najvažnijih parametara koji utječu na brzinu fotokatalize su; početna koncentracija reaktanata i njihove karakteristike, relativna vlažnost, koncentracija kisika, katalizator i njegove

karakteristike , intenzitet i vrsta zračenja, pH-vrijednost, temperatura te magnetsko polje. Glavni utjecaj na brzinu i djelotvornost fotokatalize ima vrsta poluvodičkog materijala [12].

2.7.1 Karakteristike reaktanata i njihova početna koncentracija

Jedna od glavnih prednosti fotokatalize je to što može vrlo efikasno razgraditi većinu organskih spojeva pomoću TiO_2 katalizatora uz pomoć kisika ili vode. Kao predstavnik organskih spojeva, u istraživanjima vezanih uz fotokatalizu najčešće se uzima toluen zbog svoje široke primjene u kemijskoj i petrokemijskoj industriji. Fotokatalitičkom oksidacijom mogu nastati međuprodukti koji mogu biti opasniji i od početnih molekula pa tako pri oksidaciji toluena nastaju čak 74 različita spoja [24]. Kako bi se organski spojevi mogli uspješno razgraditi fotokatalizom moraju se moći dobro adsorbirati na površinu fotokatalizatora. Upravo zbog toga fotokataliza ima sve veću ulogu u zaštiti okoliša, jer se njome može razgraditi velika količina različitih organskih spojeva. Ukoliko se razgrađuju organske molekule koje sadrže aromatske prstenove, kao npr. nitrofenol, razgradnja će ovisiti o supstitucijskoj skupini na aromatskom prstenu. Ako se govori o razgradnji kloriranih aromatskih spojeva brže će se razgraditi monoklorirani fenoli od di- ili triklorirane molekule . Molekule koje imaju skupinu koja odvlači elektrone aromatskoj skupini, kao npr. u nitrobenzenu i benzojevoj kiselini, bolje će se adsorbirati na površinu TiO_2 od molekula koje sadrže elektron-donorske skupine. Značajna je i veza između veličine molekule i broja aktivnih centara potrebnih za njihovu adsorpciju na površinu fotokatalizatora pa se tako adsorpcija malih organskih molekula odvija njihovim umetanjem na slobodna mjesta u obliku polariziranih kovalentnih veza Ti-C veza koje čine strukturu sličnu trans-butadienu. Veće molekule, kao što je karboksilatni ion, na fotokatalizator se adsorbiraju vezama s kisikovim atomima na pet mjesta oko atoma titanija [12].

Brzina razgradnje onečišćivala obrnuto je proporcionalna njegovoj koncentraciji pa tako ako imamo velike ulazne koncentracije onečišćivala sam proces će biti sporiji, što se može objasniti na 3 načina [12].;

- (1) Na površini katalizatora, ograničen je broj katalitički aktivnih mjesta pa su pri velikim koncentracijama polaznih reaktanata sva slobodna mjesta popunjena i daljnje povećanje koncentracije ne utječe na konverziju
- (2) Postoji dinamička ravnoteža između nastajanja parova elektron-šupljina i njihove reakcije s organskom komponentom, a svaki od tih stupnjeva može biti najsporiji i time ograničavati ukupnu brzinu reakcije. Ako imamo male početne koncentracije, kemijska reakcija s organskim spojem određuju ukupnu brzinu i konverzija raste s porastom

koncentracije. Ako se pak radi o velikim početnim koncentracijama, procesi nastajanja i migracije parova elektron-šupljina određuju ukupnu brzinu te se brzina konverzije smanjuje s porastom koncentracije ili ostaje konstantna.

- (3) Nastali međuprodukti adsorbiraju se na površini fotokatalizatora i tako zauzimaju aktivne centre potrebne za adsorpciju reaktanata.

2.7.2 Relativna vlažnost

Relativna vlažnost predstavlja omjer parcijalnog tlaka vodene pare i parcijalnog tlaka zasićene vodene pare pri određenoj temperaturi i tlaku zraka [17]. Budući da molekule vode sudjeluju u fotokatalitičkom procesu kao adsorbensi, izvori hidroksilnih radikala te kao produkti reakcije, relativna vlažnost može značajno utjecati na učinkovitost procesa te u nekim slučajevima na sam mehanizam razgradnje. U realnim sustavima relativna vlažnost predstavlja značajan problem jer je na nju vrlo teško utjecati. Ukoliko se radi u uvjetima male relativne vlažnosti javlja se ravnoteža između adsorpcije vode na površini katalizatora i potrošnje hidroksilnih radikala. Kako se relativna vlažnost povećava, ta ravnoteža može biti poremećena jer može doći do kompetitivne adsorpcije vode na aktivne centre nužne za adsorpciju reaktanata. Mnoga su mišljenja o tome kako relativna vlažnost zapravo utječe na brzinu fotooksidacije. Jedna od pretpostavki je da pri niskim koncentracijama hlapljivih organskih spojeva vlaga djeluje kao promotor, a pri visokim koncentracijama kao inhibitor. Zbog toga je vrlo važno odrediti optimalnu vrijednost relativne vlažnosti. Posebnu pozornost treba obratiti i na povećani udio vlage koji dovodi do rekombinacije parova elektron-šupljina i time smanjuje učinkovitost reakcije [12].

2.7.3 Katalizator i njegova svojstva

Što imamo veće količine katalizatora, brzina fotokataliza je sve veća zbog veće aktivne površine dostupne za adsorpciju i fotokatalitičku reakciju. Ukoliko je katalizator nanesen kao imobilizirani sloj na čvrstu površinu postoji optimalna debljina sloja. Deblji slojevi pogodniji su za oksidaciju, no otpor prijenosu tvari kroz katalizator raste povećanjem debljine što pogoduje rekombinaciji. Ako se fotokatalizator nanosi metodom impregnacije, debljina sloja je vrlo mala, a s vremenom se javljaju problemi s prijanjanjem i oštećenjem katalitičkog sloja [12]

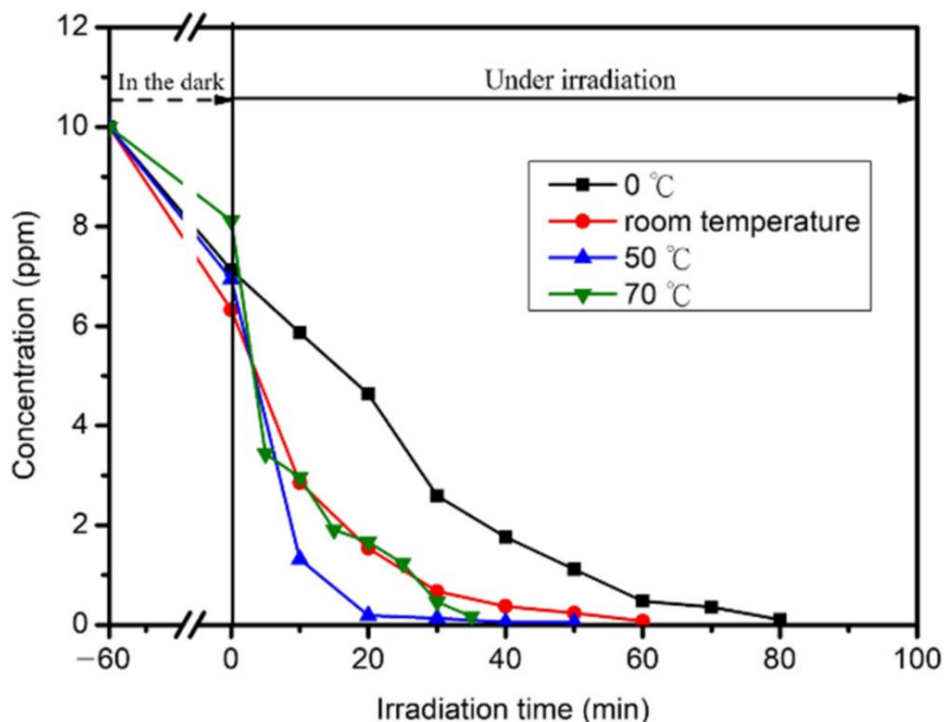
2.7.4 Koncentracija kisika

Velike koncentracije kisika smanjuju mogućnost nepoželjnih rekombinacija jer kisik jak elektrofil. Međutim, ako se radi sa velikim koncentracijama kisika zbog hidroksiliranja površine TiO_2 , koje inhibira adsorpciju reaktanata na aktivne centre katalizatora, dolazi do

smanjenja ukupne brzine reakcije. Budući da se fotokatalitička razgradnja organskih spojeva obično provodi pri stalnim uvjetima, koncentracija kisika je stalna [12].

2.7.5 Temperatura

Utjecaj temperature na fotokatalitičku reakciju nije još u potpunosti razjašnjen. Prema nekim istraživanjima, temperatura nema znatan utjecaj na brzinu fotokatalitičke razgradnje, kao što je slučaj kod razgradnje alifatskih alkohola. Prema drugim istraživanjima, povišenje temperature ima negativan učinak na brzinu reakcije iz dva razloga; pospješuje rekombinaciju parova elektron-šupljina i povećavaju desorpciju reaktanata adsorbiranih na površini fotokatalizatora. Ima i istraživanja koja smatraju da povišenje temperature ima povoljan utjecaj na brzinu npr. pri fotokatalitičkoj razgradnji perfluorkarboksilnih kiselina [18]. Prema Kumaru i sur. [19], rekombinacija nositelja naboja će porasti kada je temperatura viša od 80 °C. Smatraju da je idealni temperaturni raspon za učinkovitu fotokatalitičku razgradnju organskih molekula od 20 °C do 80 °C. Istraživanje je provedeno pri četiri različite reakcijske temperature; 0 °C, 25 °C, 50 °C i 70 °C te je utvrđeno da porastom temperature raste brzina reakcije TiO_2 . Kada temperatura dosegne 70 °C brzina reakcije kreće opadati.

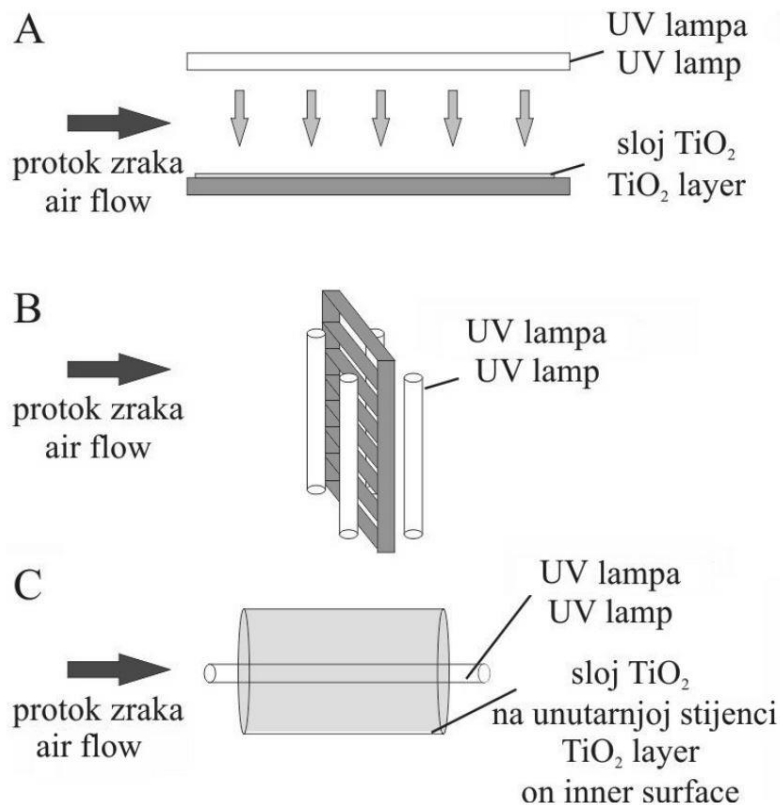


Slika 10 -Promjena koncentracije metilenskog modrila na TiO_2 u ovisnosti u vremenu pri različitim reakcijskim temperaturama [20]

2.7.6 Intenzitet i vrsta zračenja

Intenzitet i vrsta zračenja jedni su od najvažnijih čimbenika koji utječu na brzinu razgradnje organskih onečišćivala. Dokazano je da različiti intenziteti svjetla mogu dovesti do različitih ishoda fotokatalitičke reakcije. Fotokatalitička aktivnost nekih materijala, kao što je TiO_2 , može se povećati korištenjem izvora većeg intenziteta što u konačnici dovodi do bolje razgradnje onečišćujućih tvari. Ipak previsoki intenziteti svjetlosti mogu uzrokovati zagušenje prijenosa naboja i dovesti do promjene u rekombinaciji, utječući na korištenje elektrona u fotokatalitičkim reakcijama [21]. Apsorpcija UV-zračenja na površini TiO_2 katalizatora ima značajan utjecaj na fotokatalitičku reakciju. Ako je valna duljina zračenja dovoljna za svjetlosnu pobudu tj. ako je energija fotona ($h\nu$) veća od energije zabranjene zone (E_g), širina zabranjene zone ne utječe na fotokatalitičku razgradnju. Samo 5 % sunčevog svjetla ima energiju dovoljnu za uspješnu fotoindukciju. Gubici svjetlosne energije neizbježni su prilikom fotokatalitičke razgradnje, a svjetlosna energija se najčešće gubi refleksijom, transmisijom i pretvorbom u toplinu. Upotrebljavaju se različite lampe kao što su klasične ili halogene lampe te lampe kompleksnijih oblika kao što je lampa U-oblika. Položaj lampe je vrlo bitan jer se mora osigurati jednolika osvjetljenost ukupne površine fotokatalizatora.

S obzirom na intenzitet UV-zračenja dva su načina rada fotokatalitičkih reakcija. Prvi način rada odnosi se na intenzitete do 25 mW cm^{-2} u kojem se parovi elektron-šupljina troše brže kemijskim reakcijama nego rekombinacijom. Drugi način rada predstavljaju intenziteti veći od 25 mW cm^{-2} gdje je dominantna rekombinacija. Budući da je širina zabranjene zone poluvodiča od 2,8 do 3,2 eV najprikladnije valne duljine zračenja su u UV-području. Najčešće se upotrebljavaju UV-lampe kontinuiranog zračenja koje maksimum valne duljine imaju u području od 300-360 nm. Uz njih primjenjuju se i živine lampe koje emitiraju u području UV-C tj. od 200-300 nm [12].



Slika 11 - Shematski prikaz mogućih izvedbi fotokatalitičkih reaktora s obzirom na protok reakcijske smjese, položaj UV-lampe i smještaj katalizatora: (a) reaktor s ravnom pločom, (b) sačasti monolitni tip reaktora, (c) cijevni (anularni) reaktor [12]

2.7.7 pH-vrijednost

Na fotokatalitičku razgradnju utječe i pH otopine. Na različite tipove fotokatalizatora pH će imati različiti utjecaj pa je vrlo teško točno odrediti njegov utjecaj na brzinu fotokatalitičke reakcije. pH vrijednost utječe na sposobnost disocijacije spojeva, raspodjelu naboja na površini fotokatalizatora i oksidacijski potencijal valentne vrpce [22].

2.7.8 Magnetsko polje

Cilj ovog rada je istražiti utjecaj magnetskog polja na brzinu razgradnje organskih onečišćivala pomoću magnetskog polja, što će se detaljno obraditi u sljedećem poglavlju.

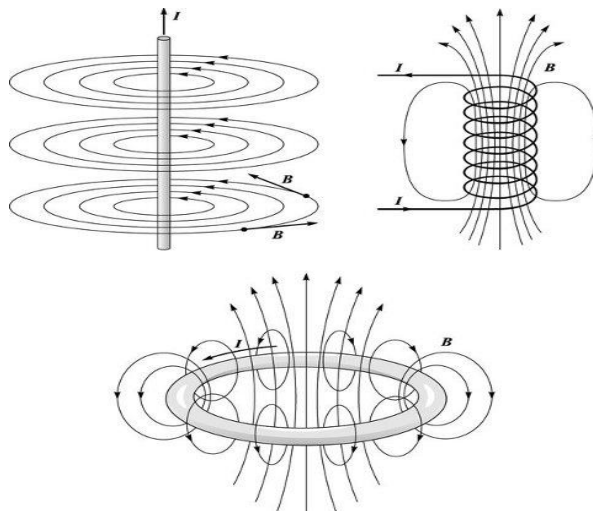
3. UTJECAJ MAGNETSKOG POLJA NA FOTOKATALIZU

3.1 Magnetizam

Magnetizam danas definiramo kao skup pojava povezanih s magnetskim poljem i ponašanjem tvari u tom magnetskom polju [23]. Magnetsko polje je prostor u kojem djeluju magnetske sile, a pojavljuje se oko stalnih i promjenjivih magneta, toka električne struje i promjenjivih električnih polja [24]. Gustoća magnetskog polja ili indukcija magnetskog polja, B , opisuje jakost magnetskog polja [25]. Magnetsko polje opisujemo silnicama, odnosno zamišljenim linijama čija gustoća i smjer određuju magnetsko polje [24]. Magnetska svojstva tvari potječu od magnetskih momenata atoma i njihovih međudjelovanja [23].

Izvori magnetskog momenta atoma su [26];

1. Orbitalni magnetski dipolni moment koji nastaje zbog orbitalnog gibanja elektrona oko jezgre u atomu
2. Spinski magnetski moment elektrona koji nastaje rotacijom elektrona oko vlastite osi
3. Spinski magnetski moment jezgre koji nastaje rotacijom jezgre oko vlastite osi



Slika 12 – Magnetsko polje oko ravnog vodiča, oko zavojnice i oko kružnog vodiča [24]

Magnetska permeabilnost μ , fizikalna je veličina koja opisuje magnetsku propusnost tvari, a računa se kao omjer magnetske indukcije B i jakosti magnetskog polja H [27]. S obzirom na magnetsku permeabilnost tvari možemo podijeliti na [23].;

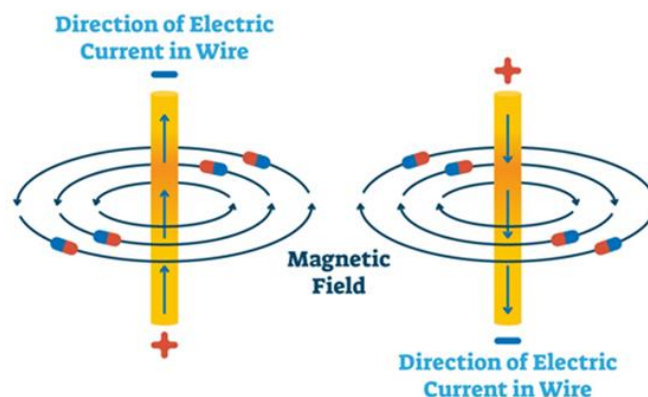
- Dijamagnetične – imaju malu magnetsku permeabilnost, a to su mnoge kemijske tvari kao što su npr. zlato, srebro, cink, silicij, vodik i plemeniti plinovi te većina organskih spojeva

- Paramagnetične - najčešći oblik magnetizma u prirodi, to su kemijski elementi i spojevi čija je magnetska permeabilnost nešto veća od jedan kao npr. kisik i aluminij
- Feromagnetične – to su željezo, kobalt, nikal, gadolinij, njihove međusobne slitine te spojevi s nekim drugim elementima. Imaju veliku magnetsku permeabilnost oko 10^3 i 10^4 .
- Ferimagnetične – tvari kod kojih se magnetski momenti susjednih atoma ili iona u ograničenim područjima kristala, koja su feromagnetična, međusobno poništavaju. Karakteristični predstavnici su feriti koji imaju veliku električnu otpornost i pri visokim temperaturama prelaza u paramagnetične tvari
- Antiferomagnetične – tvari kojima magnetska permeabilnost na kritičnoj temperaturi prolazi kroz maksimum, npr. manganov oksid, manganov sulfid i željezov sulfid

Uz pojmove vezane uz magnetizam važan je još i elektromagnetizam. To je pojava magnetskog polja izazvana promjenama električnog polja tj. toka električne struje. Budući da su magnetsko i električno polje međusobno povezani, promjena jednog dovest će do promjene drugog. Zbog toga ih ne promatramo odvojeno, nego ih smatramo kao jedinstveno elektromagnetsko polje. Ako elektromagnetsko polje promatramo u prostoru, uvijek će jedno polje biti okomito na drugo. Biot-Savart zakon daje vezu između jakosti magnetskog polja i stalne električne struje koja ga je prouzročila [23];

$$H = \frac{i}{c} \int \frac{ds \times r}{r^3} \quad (6)$$

Gdje je i jakost električne struje, H jakost magnetskog polja, ds djelić vodiča, a r udaljenost



Slika 13 – Elektromagnetsko polje[28]

U kontekstu fotokatalize, magnetskom polju se pridaje sve veća pozornost kao jednostavna, praktična, učinkovita i ekološki prihvatljiva metoda za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Tri su načina na koje magnetsko polje utječe na fotokatalitičku izvedbu, a to su; regulacijom polarizacije spina elektrona, induciranjem Lorentzove sile i odvajanjem fotogeneriranih parova elektron – šupljina pomoću efekta magnetootpora [29].

3.2 Lorentzova sila

Lorentzova sila je sila koja djeluje na česticu naboja q , koja se kreće određenom brzinom v kroz električno E i magnetsko polje B i dana je izrazom;

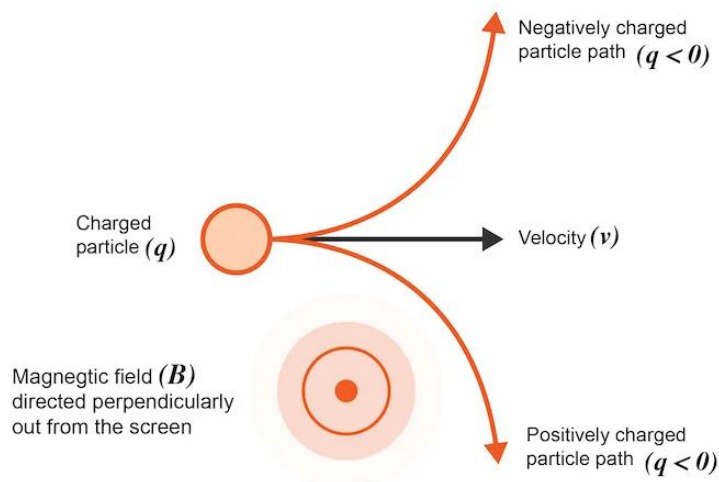
$$F = qE + qv \times B \quad (7)$$

Sila je dobila ime po nizozemskom fizičaru Hendriku A. Lorentzu, koji je došao do potpunog i ispravnog oblika zakon te sile. Prvi član jednadžbe opisuje doprinos električne sile, drugi član predstavlja magnetsku silu koja ima smjer okomit na brzinu i magnetsko polje, a proporcionalna je naboju čestice q i veličini vektorskog umnoška. S obzirom na kut između brzine čestice i magnetskog polja, jednadžba se može pisati i kao [30];

$$F = qvB\sin\theta \quad (8)$$

Ako se čestica kreće u smjeru magnetskog polja, bez da presijeca linije polja, kut između v i B bit će nula i u tom slučaju Lorentzova sila ne bi postojala. Ukoliko se čestica giba okomito na magnetsko polje, tada će $\sin\theta = 1$ i čestica će doći u kružno gibanja polumjera r . Polumjer r može se dobiti i izjednačavanjem centripetalne sile sa Lorentzovom, $mv^2 = qvB$ [31].

Magnetsko polje na česticu prenosi silu koja je funkcija polariteta naboja i brzine čestice. Struja koja teče s lijeva na desno u vodiču, rezultat je kretanja pozitivnih nositelja naboja s desna na lijevo li negativnih naboja koji se kreću s lijeva na desno, ili kombinacija oboje. Kada se vodič postavi u magnetsko polje okomito na struju, magnetska sila na obje vrste nositelja naboja djeluje u istom smjeru. Takva sila dovodi do male razlike potencijala između strana vodiča. Ovaj fenomen, poznat kao Hallov fenomen, nastaje kada je električno polje usklađeno sa smjerom magnetske sile [30].



Slika 14 -Lorentzova sila nabijene čestice kroz magnetsko i električno polje [32]

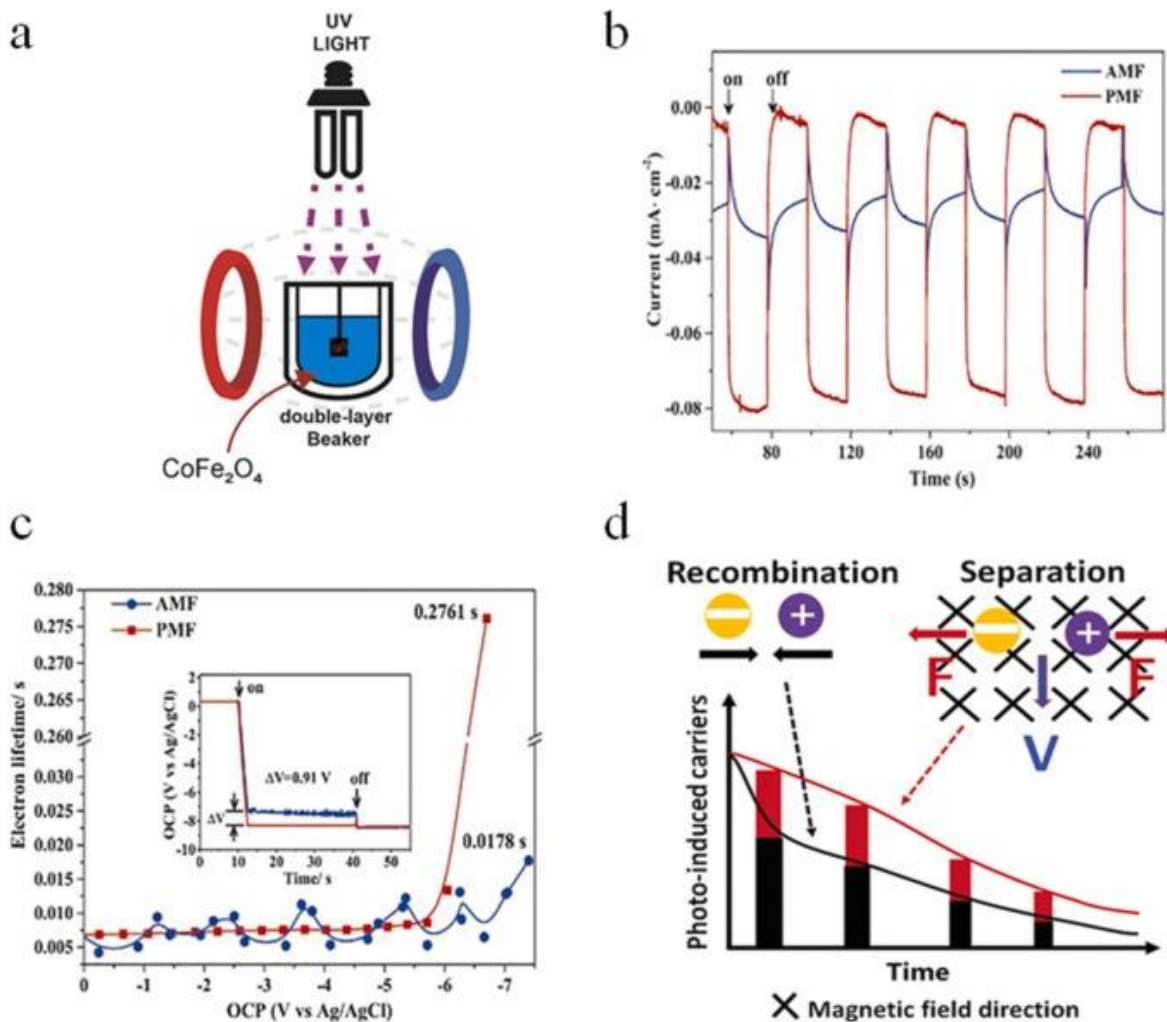
U procesu fotokatalize, nakon apsorpcije svjetlosti, poluvodič generira parove elektron – šupljina koji se prenose u suprotnom smjeru zbog suprotnog naboja i suprotne Lorentzove sile u magnetskom polju što će spriječiti rekombinaciju elektrona i šupljina i time poboljšati učinkovitost fotokatalitičke reakcije [29].

Na temelju ove teorije, Silva i suradnici [33] proučavao je učinak fotokatalitičke razgradnje na primjeru $CoFe_2O_4$ usidrenog u karbonsku tkaninu uz pomoć magnetskog polja (slika 15 a) Djelovanjem magnetskog polja fotokatalitička aktivnost se značajno poboljšava što se može pripisati Lorentzovoj sili koju stvara magnetsko polje. Ona je ubrzala prijenos naboja i smanjila rekombinaciju elektron – šupljina parova.

Dan i sur [34] pripremili su Fe-Cu bimetalni modificirani reducirani grafen oksid (FeCu/rGO) za proučavanje katalitičke izvedbe Fentonova procesa sa i bez prisutnosti magnetskog polja. U prisutnosti magnetskog polja, intenzitet fotostruje FeCu/rGO se značajno povećava što znači da Lorentzova sila inducirana magnetskim poljem može uspješno potaknuti odvajanje parova elektron-šupljina (15 b).

Iz slike (15 c) može se vidjeti da je životni vijek elektrona produljen uz prisutnost magnetskog polja što vrlo učinkovito može inhibirati rekombinaciju parova elektron-šupljina. Gao i sur. [35] su koristili nanovlakna TiO_2 za proučavanje učinka magnetskog polja na fotokatalitičku razgradnju bojila. Otkrili su da Lorentzova sila potiče odvajanje i prijenos fotogeneriranih naboja čime se više nositelja može koristiti za fotokatalitičke reakcije na površini TiO_2 (15 d). Iz svih navedenih eksperimenata možemo zaključiti da Lorentzova sila generirana magnetskim poljem može vrlo uspješno regulirati prijenos naboja i poboljšati fotokatalitičku izvedbu. Nadalje

otkriveno je i da Lorentzova sila ima utjecaj na adsorpciju. Lorentzova sila u prisutnosti magnetskog polja pokreće nabijene ione tako da ih usmjerava prema površini adsorbensa pa tako može poboljšati odvajanje naboja i površinsku adsorpciju što nadalje pospješuje fotokatalitičku reakciju [29].



Slika 15 – (a) Primjer heterogen fotokatalize pod djelovanjem magnetskog polja, (b) Prijelazne krivulje fotostruje ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)-vrijeme (s), (c) Životni vijek elektrona kao funkcija otvorenog kruga $\text{Fe}_5\text{Cu}_5/\text{rGo}$ u AMF i PMF sustavima (d) Shematski prikaz utjecaja magnetskog polja na fotoinducirani separaciju nositelja naboja u nanofibrima TiO_2 [29]

3.3 Spinska polarizacija

Teorija spinske polarizacije uglavnom se odnosi na električna svojstva. Elektroni posjeduju dva vrlo važna svojstva koja ih određuju, a to su spin i naboj [29]. Spin je unutrašnja osobina elektrona koju je vrlo teško predočiti, a predstavlja elektronov vlastiti moment količine gibanja [36].

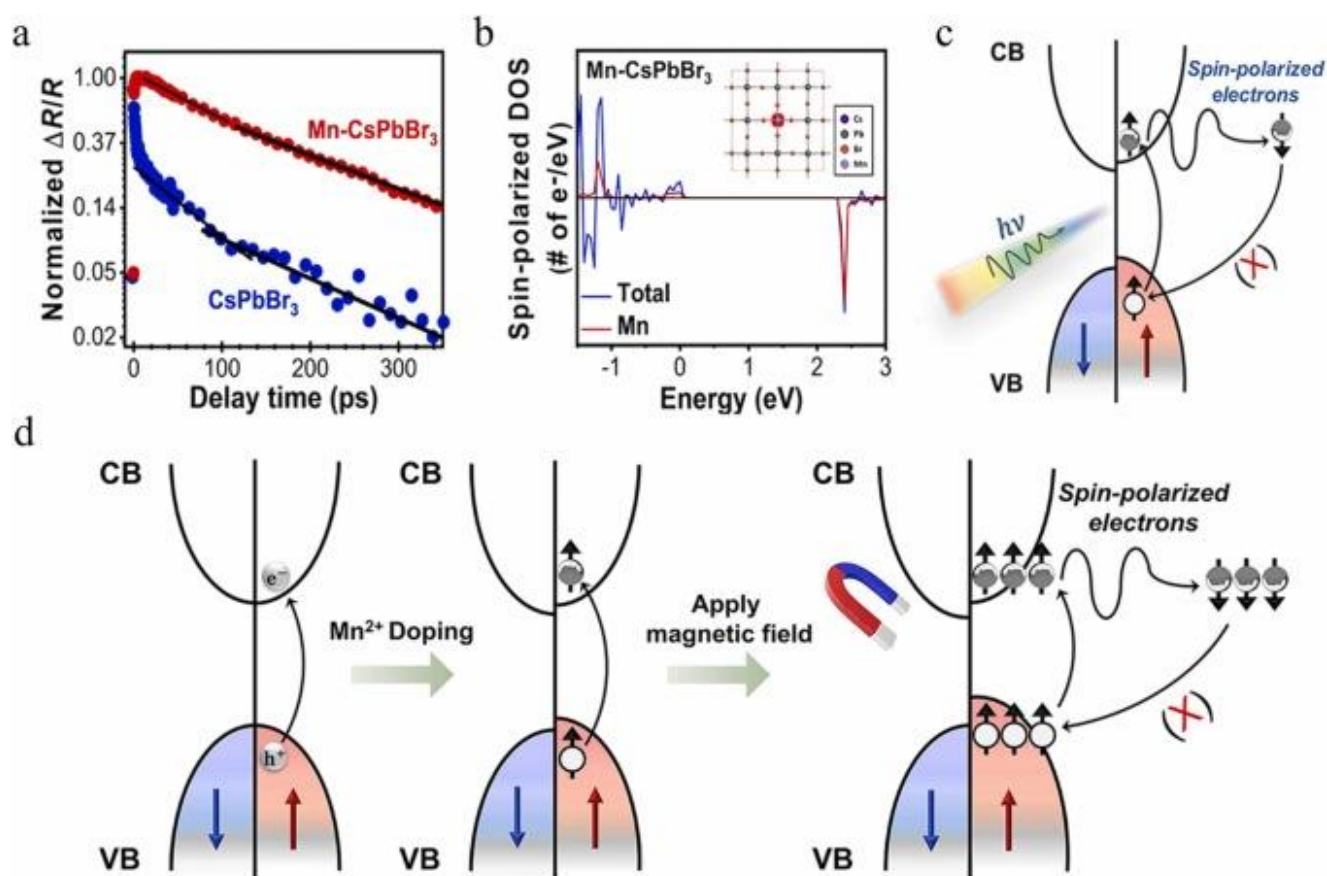
Spin elektrona značajan je i za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti jer u katalizatoru određuje elektronsku konfiguraciju elektrona i time znatno regulira sposobnost razdvajanja i prijenosa fotogeneriranih nositelja naboja što utječe na fotokatalitičku učinkovitost. Zasad je otkriveno da se promjena u spinu elektrona može postići podešavanjem unutarnje strukture materijala . [29]. Zao i drugi [37], proučavali su $BaTiO_3$ pri različitim koncentracijama kisikovih praznina (engl. OV) metodom termičke redukcije sa $NaBH_4$. Podešavanjem koncentracije kisikovih praznina, može se prilagoditi polarizacija spina elektrona tako da će se pozitivni i negativni naboji akumulirati na oba kraja čime će se potaknuti paralelno raspoređivanje spinova elektrona i nadalje razdvajanje fotogeneriranih naboja. Proveli su i ispitivanje utjecaja magnetskog polja na fotokatalitičku redukciju dušikova OV- Primjećuje se znatan doprinos NH_3 što se može pripisati magnetskom polju koji utječe na polarizaciju spina elektrona.

Pan i suradnici [38] pripremili su TiO_2 katalizator s različitim koncentracijama Ti defekata. Rezultati mjerenja Ti L-edge XAS metodom pokazali su da povećanjem slobodnih mjesta Ti, rezultira smanjenjem polarizacije spina elektrona što je rezultat stvaranja klastera praznih mjesta Ti. Otkrili su i da TiO_2 s najjačom polarizacijom spina elektrona ima najbolju fotokatalitičku proizvodnju vodika i najučinkovitiju razgradnju onečišćivača. Ovaj učinak jačanja dolazi od činjenice da visoko spin polarizirani elektroni inhibiraju fotogenerirane parove elektron – šupljina i komplekse između površinski aktivnih specija ($OH \cdot$). Također, magnetsko polje može dodatno optimizirati paralelni raspored polarizacije spina elektrona što nadalje poboljšava fotokatalitičku izvedbu neispravnog TiO_2 fotokatalizatora.

Sva ova istraživanja pretpostavljaju da se spin polarizirani elektroni mogu generirati kontroliranjem koncentracije slobodnih mjesta metala ili kisika u metalnim oksidima čime se otvara put manipuliranju fotokatalitičkim izvedbama.

Na spinsku polarizaciju elektrona može se utjecati i dopiranjem elemenata koji imaju magnetska svojstva. Lin i suradnici [39] istraživali su učinak dopiranja mangana, koji ima magnetska svojstva, u $CsPbBr_3$ na učinak fotokatalitičke redukcije CO_2 . Rezultati spin-polarizirane gustoće stanja sustava (engl. DOS) Mn - $CsPbBr_3$ izračunati DFT stimulacijom pokazali su da su Mn^{2+} ioni dopirani u $CsPbBr_3$ nanoslojeve doveli do generiranja spin-polariziranih elektrona i prisutnosti i asimetričnog DOS-a (slika 16 a). Prinos fotokatalitičke redukcije CO_2 pomoću Mn - $CsPbBr_3$ bio je znatno veći, nego kod samog $CsPbBr_3$ što se može pripisati duljem životnom vijeku nosača i sporijoj rekombinaciji čime se potvrđuje važna uloga stanja spina elektrona u fotokatalizi (slika 16 b-c)

Osim toga, sustav Mn-CsPbBr₃ pokazao je izuzetnu stabilnost, i ponovljivost fotokatalitičke redukcije CO₂ pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja od 300 mT. Razlog toga leži u činjenici da je spin polarizacija elektrona u Mn-CsPbBr₃ pojačana Zeemanovim efektom pod primijenjenim magnetskim poljem, te povećanju spin-polariziranih elektrona i šupljina, a time i inhibiranju rekombinacije elektrona i šupljina (Slika 16 1d). Gao i suradnici [40] su također promatrali sličan fenomen spin-polarizacije elektrona izazvan magnetskim poljem u Ni-dopiranom CdS/MoS₂ razrijeđenom magnetskom poluvodičkom fotokatalizatoru, što dodatno potvrđuje da spin polarizacija može smanjiti rekombinaciju naboja u CdS-u i značajno poboljšati učinkovitost fotokatalitičke proizvodnje vodika.



Slika 16 – (a) Spin-polarizirana gustoća stanja (DOS) Mn-CsPbBr₃, (b) Normalizirane promjene fotoinducirane prolazne refleksije ($\Delta R/R$) CsPbBr₃, i Mn-CsPbBr₃, (c) shematski prikaz načina na koji je spinska polarizacija elektrona potisnula rekombinaciju nosioca naboja u Mn-CsPbBr₃, (d) shematski prikaz kako je spinska polarizacija elektrona inducirala duži životni vijek fotoeksitiranih nosioca naboja pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja u Mn-CsPbBr₃ [29]

3.4 Magnetooppor

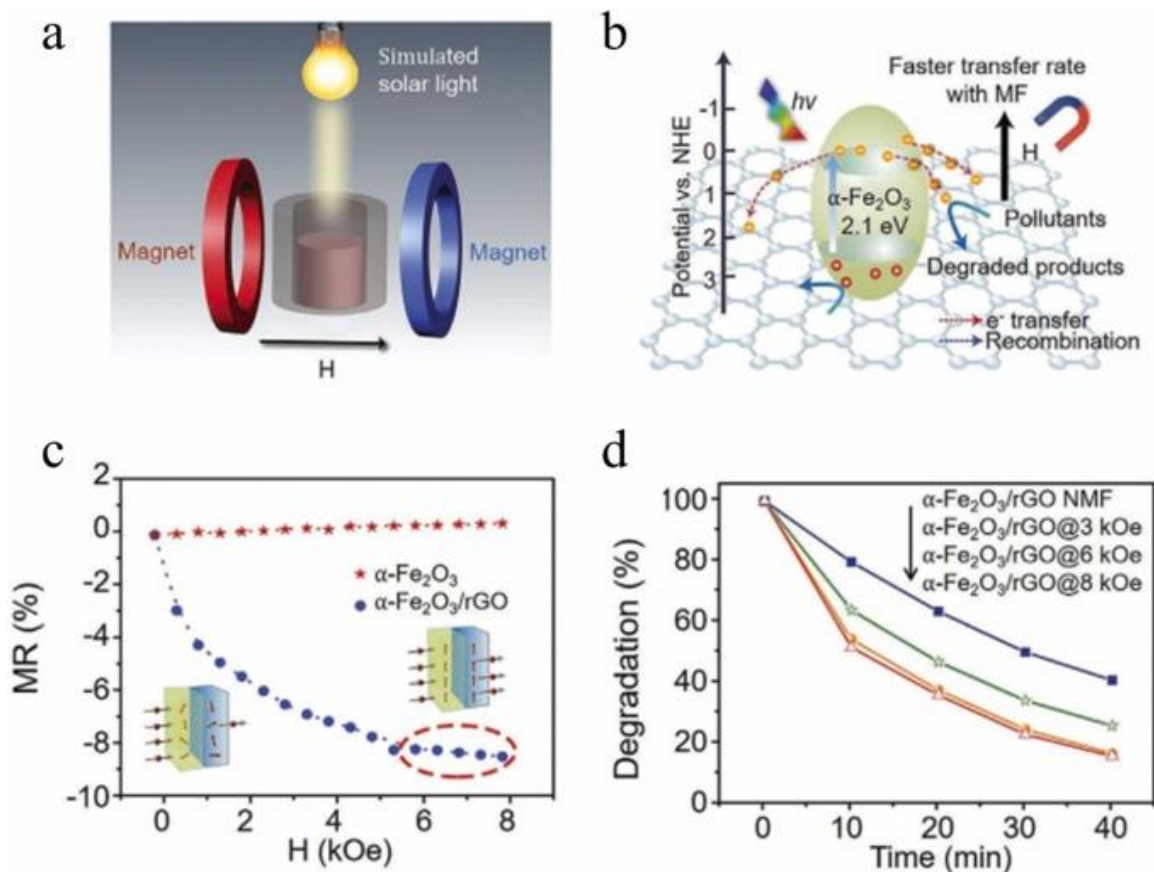
Efekt magnetoopora predstavlja promjenu otpora različitih materijala pod utjecajem magnetskog polja. Iskazuje se kao;

$$R(\%) = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (9)$$

Gdje je $R(\%)$ veličina efekta magnetoopora, a R_H i R_0 otpor materijala kada je magnetska indukcija H i 0 . Efekt magnetoopora se može podijeliti na pozitivan i negativan efekt. Pozitivan efekt je fenomen u kojem se otpor materijala povećava s povećanjem magnetskog polja, a većinski se javlja kod materijala koja imaju magnetska svojstva. Pozitivan efekt magnetoopora posljedica je činjenice da je fotogenerirani nosač naboja u magnetskom polju pod utjecajem Lorentzove sile, što dovodi do smanjenja srednjeg slobodnog puta elektrona, čime raste vjerojatnost da će se elektron kombinirati sa šupljinama, a to u konačnici dovodi do smanjenja učinkovitosti fotokatalize. Negativan efekt magnetoopora utječe na prijenos elektrona promjenom orijentacije spina elektrona, čime se omogućuje da više fotogeneriranih nosača naboja brže stigne do mjesta reakcije što znatno povećava učinkovitost fotokatalize [29].

S obzirom na navedeno razvijaju se razne strategije za povećanje negativnih efekata magnetoopora. Li i suradnici [41] ispitali su fotokatalitičku izvedbu hibridnih nanostrukture $\alpha - Fe_2O_3 / rGO$ / reduciranog grafenskog oksida ($\alpha - Fe_2O_3 / rGO$) u magnetskom polju koje je znatno poboljšano koristeći negativni efekt magnetoopora (slika 17 a). Fotogenerirani nosači naboja brže i lakše se prenose pomoću rGO i time se poboljšava učinkovitost fotokatalize (slika 17 b). Povećanjem magnetskog polja na 8 kOe, negativni efekt magnetoopora $\alpha - Fe_2O_3 / rGO$ postupno se povećava na oko -9%, a ukoliko je magnetsko polje veće od 6 kOe, negativni efekt magnetoopora će dostići zasićenje (slika 17 c), što je u skladu s promjenama fotokatalitičke aktivnosti i magnetskom polju (slika 17 d).

Iz svega navedenog, možemo vidjeti kako magnetsko polje ima značajan utjecaj na poboljšanje fotokatalitičkih performansi. Ono nam omogućuje brži i lakši prijenos nosača naboja na mjesto reakcije i ograničava njihovu rekombinaciju i time otvara put za razvoj novih fotokatalitičkih tehnologija.



Slika 17-(a) Prikaz aparature za elektromagnetsku fotokatalizu, (b) Prikaz predloženog fotokatalitičkog procesa u kompozitima $\alpha - Fe_2O_3/rGO$ pod djelovanjem magnetskog polja, (c) Magnetotransportna svojstva kompozita $\alpha - Fe_2O_3$ i $\alpha - Fe_2O_3/rGO$ pri sobnoj temperaturi, (d) Fotokatalitička razgradnja RhB pomoću magnetskog polja različite jakosti u prisutnosti i $\alpha - Fe_2O_3$ hibridnih nanostrukture [29]

3.5 Učinak magnetskog polja na fotokatalitičku razgradnju onečišćivala

Fotokataliza ima brojne prednosti, no njena učinkovitost je ograničena karakteristikama fotokatalizatora. Primjena magnetskog polja učinkovit je način za unapređenje fotokatalitičke reakcije jer ne mijenja sastav fotokatalizatora i ne zahtjeva složen postupak pripreme. Magnetsko polje u fotokatalizi najčešće se primjenjuje za razgradnju onečišćivala, fiksaciju dušika, redukciju ugljikova dioksida i cijepanje vode.

Prisutnost ne-razgradivih kancerogenih organskih onečišćivala u otpadnim vodama predstavlja veliku prijetnju za ljudsko zdravlje i ekosistem. Fotokatalitički procesi koji kao izvor svjetlosti koriste vidljivi dio spektra smatraju se jednim od najučinkovitijih metoda za uklanjanje organskih onečišćivala. Različita istraživanja pokazala su da je oko 90 % fotokatalitičkih materijala ograničeno faktorima kao što su raspon apsorpcije svjetlosti i rekombinacije fotogeneriranih nositelja naboja što u velikoj mjeri utječe na učinkovitost fotokatalitičke

razgradnje različitih organskih spojeva. Zbog toga se znanstvena istraživanja u ovom području najviše usmjerena na proširenje apsorpcije svjetlosti fotokatalizatora i poboljšanje učinkovitosti odvajanja nosača naboja. Sve se više pozornosti pridodaje primjeni vanjskog magnetskog polja za poboljšanje fotokatalize, jer se njegovom primjenom može učinkovito prilagoditi razmak između vrpca i inhibirati rekombinacija elektron-šupljina parova čime se postiže bolja fotokatalitička učinkovitost [29].

Tablica 2 – Utjecaj magnetskog polja na različite fotokatalitičke sustave [29]

Fotokatalitička primjena	Materijal	Izvedba i intenzitet magneta (T)	Reakcija	Fotokatalitička izvedba
Razgradnja onečišćivala	TiO ₂	Magneti postavljen na dnu ; 0.081 T	Razgradnja metil-oranža (c = 10 mg·L ⁻¹)	97.0% metil-oranža se razgradilo u 120 min, povećanje je oko 26.0%
	CoFe ₂ O ₄ /MoS ₂	Stalni magneti; 0.15 T	Razgradnja kongo-crvenog (c = 20 mg·L ⁻¹)	96.6% kongo-crvenog se razgradilo u 60 min
	Bi _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	Elektromagnet koji stvara magnetsko polje; 0.5 T	Razgradnja fenol-crvenog (c = 10 mg·L ⁻¹)	97.8% fenol-crvenog se razgradilo u 90 min, povećanje oko 20.0%
	β-Fe ₂ O ₃ @PDDA	Magneti postavljeni s obje strane	Razgradnja rodamina B (RhB) (c=0.5 mg·L ⁻¹)	94.0% RhB se razgradilo u 110 min, povećanje od oko 44.0%
	TiO ₂ -10	NMR cijev stvara magnetsko polje; 0.8 T	Razgradnja RhB-a (c = 2 μmol·L ⁻¹)	Konstanta brzine reakcije za 54.0%
	FeCu/rGO	Stalni magneti postavljeni s obje strane ; 0.2 T	Razgradnja norfloksacina (NOR) (c = 10 mg·L ⁻¹)	68.8% norfloksacina se razgradilo u 90 min, povećanje od oko 34.1%
	Cu Cu ₂ O/TiO ₂ /CuO	Magneti postavljeni na dno; 0.3 T	Razgradnja norfloksacina (NOR) (c = 10 mg·L ⁻¹)	87.5% NOR-a se razgradilo u 180 min, povećanje od oko 10.9%

Otpadne vode onečišćene bojilima karakterizira visoka koncentracija organskih onečišćivala, visoka alkalnost i toksičnost. Gao i sur [40] koristili su TiO_2 nanovrpce za proučavanje učinka magnetskog polja na fotokatalitičku razgradnju metil-oranža (MO). Rezultati su pokazali da je učinkovitost razgradnje MO-a povećana za 26% u prisutnosti magnetskog polja od 810 Gaussa. Miješanje suspenzije dovodi do kretanja TiO_2 nanovrpce pod utjecajem magnetskog polja što rezultira većom Lorentzovom silom i odvajanjem nosioca naboja

Mushtaq i sur [42] pripremili su $CoFe_2O_4/MoS_2$ magnetski heterogeni katalizator te su proučavali njegov učinak na razgradnju Kongo-crvene (engl. CR). Povećanjem primijenjenog magnetskog polja učinkovitost se prvo smanjuje, zatim povećava da bi u se u konačnici na kraju ponovno smanjila. Učinkovitost fotokatalitičke razgradnje bila je najveća kad je vrijednost magnetskog polja bilo 1500 Oe te se tad javio značajan efekt magnetootpora

Dhanalakshmi i sur [43] proučavali su učinak magnetskog polja na razgradnju fenol-crvene (engl. PR). Zbog nastale Lorentzove sile, inhibirana je rekombinacija nosioca naboja i potaknuta njihova migracija prema površini fotokatalizatora, čime se učinkovitost povećala za oko 20%. $\beta-Fe_2O_3$ pokazao je poboljšanje fotokatalitičke razgradnje pomoću magnetskog polja, a rodamin B (RhB) povećanje učinkovitosti za otprilike 44 %.

Antibiotici u vodi, zbog svojih izvrsnih antibakterijskih svojstava se vrlo teško uklanjaju klasičnom fotokatalizom pa se za njeno poboljšanje koristi magnetsko polje. Dan i sur [34] pripremili su bimetalni Fe-Cu katalizator reduciranog grafenskog oksida ($FeCu/rGO$) koristeći željezni prah kao reducens te su konstruirali sustav za poboljšanu fotokatalitičku razgradnju norfloksacina (NOR) primjenom magnetskog polja. Uz pomoć magnetskog polja od 200 mT intenzitet fotostruje povećao se s 58,24 na 80,72 $\mu A cm^{-2}$ što ukazuje na ubrzano razdvajanje fotogeneriranih nosioca naboja čime je učinkovitost uklanjanja NOR-a povećana za 34,1%.

4. ZAKLJUČAK

U budućnosti možemo očekivati da će fotokataliza imati sve veću primjenu u zaštiti okoliša zbog njene iznimne ekološke prihvatljivosti i ekonomičnosti. Sve češće se koristi kao alternativna metoda u pročišćavanju voda, ali i za pročišćavanje zraka i otpadnih plinova. Zbog svojih mnogih prednosti kao što su odlična fotokatalitička aktivnost, kemijska i biološka stabilnost, netoksičnost, dostupnost i niska cijena, titanijev dioksid TiO_2 pokazao se kao najpogodniji fotokatalizator za širu primjenu. Na njegovu djelatnost, ali i na djelatnost ostalih fotokatalizatora može se utjecati pomoću različitih čimbenika kao što su temperatura, intenzitet i vrsta zračenja, koncentracija kisika, karakteristika reaktanata te njihova početna koncentracija itd.

Primjena magnetskog polja pokazala se kao odlična metoda kojom možemo utjecati na odvajanje nosioca naboja te na redoks reakcije u fotokatalitičkim procesima. Spinskom polarizacijom, Lorentzovom silom te negativnim efektom magnetootpora može se inhibirati rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina i povećati sposobnost prenošenja naboja. Iz svih navedenih eksperimenata vidljivo je da utjecaj magnetskog polja značajno poboljšava učinkovitost već postojećih fotokatalizatora što ima veliku važnost u razgradnji različitih organskih nečistoća. U sljedećih nekoliko godina možemo očekivati da će primjena magnetskog poboljšati učinkovito iskorištenje energije i imat sve veću primjenu u ublažavanju svjetskih ekoloških problema.

5. POPIS SIMBOLA I KRATICA

SIMBOLI

B – magnetska indukcija

c – koncentracija

ds – djelić vodiča

E_g – energija zabranjene zone

F – Lorentzova sila

H – jakost magnetskog polja

h^+_{VB} – šupljina u valentnoj vrpici

h – Planckova konstanta

·OH - hidroksilni radikal

r – udaljenost (polumjer)

R – veličina efekta magnetootpora

R_H – otpor magnetskog polja pri magnetskoj indukciji H

R_0 – otpor magnetskog polja pri magnetskoj indukciji 0

v – frekvencija zračenja

μ – permeabilnost

KRATICE

AMF metoda – metoda aditivne proizvodnje funkcionalnih materijala (engl. additive manufacturing of functional materials, AMF)

AOP - napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation process, AOP*)

CB – vodljiva vrpca (*engl. conduction band, CB*)

CR – kongo-crvena (engl. Congo-red, CR)

DFT – teorija funkcionala gustoće (engl. density functional theory, DFT)

DOS – gustoća stanja (engl. density of state, DOS)

MO – metiloranž

NMR – nuklearna magnetska rezonancija (engl. nuclear magnetic resonance, NMR)

NOR – Norfloksacin

OV – kisikova praznina (engl. oxygen vacancy, OV)

PMF metoda – metoda glavnih funkcija kretanja (engl. principal motion function method, PMF)

PR – fenol-crvena (engl. Phenol-red)

RhB- rodamin B (engl. rhodamine B)

UV – ultraljubičasto zračenje

VB – valentna vrpca (*engl. valance band, VB*)

WPI - indeks onečišćenja vode (*engl. watter pollution indeks, WPI*)

XAS – apsorpcijska spektroskopija X-zraka (engl. *X-ray absorption spectroscopy , XAS*)

6. LITERATURA

- [1] Korištenje interneta: <https://www.britannica.com/science/water-pollution> (pristup 05.08.2024.)
- [2] M. Hossain, P.K. Patra, Water pollution index – A new integrated approach to rank water quality. *Ecological Indicators*, **117**, (2020) 106668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106668>
- [3] Korištenje interneta: <https://www.britannica.com/technology/wastewater-treatment> (pristup 6.08.2024.)
- [4] Korištenje interneta: https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog_13190/objava_19716/fajlovi/10_Prociscavanj_eOtpadneVode.pdf (pristup 6.08.2024.)
- [5] Korištenje interneta: <https://www.membranechemicals.com/water-treatment/advanced-oxidation-plants/> (pristup 7.08.2024.)
- [6] N. Koprivanac, I. Cindrić, I. Grčić, Primjena naprednih oksidacijskih procesa za obradu otpadnih voda // Zbornik apstrakata Prvog naučnog skupa "Zaštita životne sredine" / Radović, Vesela (ur.). Novi Sad: Univerzitet Educons, Fakultet zaštite životne sredine, (2011). str. 25-25
DOI: <https://www.croris.hr/crosbi/publikacija/pri-log-skup/573165>
- [7] P. Kumari, A. Kumar, ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, **11**, (2023), 100122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>
- [8] J. Wang, R. Zhuan, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *The Science of the Total Environment*, **701**, (2020) 135023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- [9] Korištenje interneta: <https://www.merriam-webster.com/medical/photocatalysis> (pristup 10.08.2024.)
- [10] Korištenje interneta: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128104996/advanced-oxidation-processes-for-waste-water-treatment> (pristup 10.08.2024.)
- [11] Korištenje interneta: <https://www.asynt.com/blog/practical-applications-of-photocatalysis/> (pristup 13.08.2024.)
- [12] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387–403
- [13] Korištenje interneta: https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid (pristup 13.08.2024.)
- [14] H.N.C Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. Matsuyama, S. Rajabsadeh, M.H.D. Othman, M.A Rahman, N.N.M Jafri, N.S Suhaimin, A.M Nasir, N.H Alias, A review of Titanium dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced water treatment. *Membranes*, **12(3)**, (2022). 345. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>
- [15] J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, Modeling and optimizing irradiance on planar, folded, and honeycomb shapes to maximize photocatalytic air purification, *Catal. Today* **122** (2007) 66–77.

- [16] K. Babić, V. Tomašić, V. Gilja, J.L. Cunff, V. Gomzi, A. Pintar, G. Žerjav, S. Kurajica, M. Duplančić, I.E. Zelić, T.V. Pavičić, I. Grčić, Photocatalytic degradation of imidacloprid in the flat-plate photoreactor under UVA and simulated solar irradiance conditions—The influence of operating conditions, kinetics and degradation pathway. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(4)**, (2021b). 105611. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105611>
- [17] Korištenje interneta: <https://enciklopedija.hr/clanak/relativna-vlaznost> (pristup 15.08.2024)
- [18] F. Meng, Y. Liu, J. Wang, X. Tan, H. Sun, S. Liu, S. Wang, Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO: Differences in photoactive mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**, (2018) 321–330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.131>
- [19] A. Kumar, G. Pandey, A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Sci & Eng Int J.* (2017), **1(3)**, 106-114. DOI: [10.15406/mseij.2017.01.00018](https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018)
- [20] Y. Chen, Y. Hsu, Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ with Pd and Cu Cocatalysts. *Catalysts*, **11(8)**, (2021), 966. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11080966>
- [21] Korištenje interneta: <https://typeset.io/questions/how-does-the-intensity-of-light-affect-the-photocatalytic-1o38fpdig6> (pristup 15.08.2024)
- [22] M.F. Hanafi, N. Sapawe, Effect of pH on the photocatalytic degradation of remazol brilliant blue dye using zirconia catalyst. *Materials Today Proceedings*, **31**, (2020), 260–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.746>
- [23] Korištenje interneta: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/magnetizam> (pristup 16.08.2024.)
- [24] Korištenje interneta: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/magnetsko-polje> (pristup 16.08.2024.)
- [25] Korištenje interneta: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/magnetska-indukcija> (pristup 16.08.2024.)
- [26] Ivan Bakoška, „Ponašanje materijala u magnetskom polju – paramagneti i dijamagneti”, diplomski rad, Osijek, 2020. DOI: <https://www.mathos.unios.hr/~mdjumic/uploads/diplomski/BAK25.pdf>
- [27] Korištenje interneta: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/magnetska-permeabilnost> (pristup 16.08.2024.)
- [28] Korištenje interneta: <https://www.shalom-education.com/courses/gcse-physics/lessons/magnetism-and-electromagnetism/topic/electromagnetism/> (pristup 16.08.2024.)
- [29] S. Meng, Y. Li, Y. Liu, S. Zhan, Q. Ma, Y. Li, Recent advances and mechanisms in magnetic field enhanced photocatalysis: A review. *Environmental Surfaces and Interfaces*, **1**, (2023). 10–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.esi.2023.12.001>
- [30] Korištenje interneta: <https://www.britannica.com/science/Lorentz-force> (pristup 17.08.2024.)

- [31] Korištenje interneta: <https://www.toppr.com/guides/physics/electromagnetism/lorentz-force/> (pristup 17.08.2024.)
- [32] Korištenje interneta: <https://www.allaboutcircuits.com/tools/lorentz-force-calculator/> (pristup 17.08.2024.)
- [33] E.C Silva, J.A Bonacin, R.R. Passos, L.A. Pocrifka, The effect of an external magnetic field on the photocatalytic activity of CoFe₂O₄ particles anchored in carbon cloth. *Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry*, **416**, (2021), 113317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113317>
- [34] H. Dan, Y. Kong, Q. Yue, J. Liu, X. Xu, W. Kong, Y. Gao, B. Gao, Magnetic field-enhanced radical intensity for accelerating norfloxacin degradation under FeCu/rGO photo-Fenton catalysis. *Chemical Engineering Journal*, **420**, (2021b), 127634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127634>
- [35] W. Gao, J. Lu, S. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, W. Qin, J. Wang, W. Zhou, H. Liu, Y. Sang, Suppressing photoinduced charge recombination via the Lorentz force in a photocatalytic system. *Advanced Science*, **6(18)**, (2019). DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201901244>
- [36] Korištenje interneta: <http://physics.mef.hr/Predavanja/Struktura%20atoma/main13.html> (pristup 19.08.2024)
- [37] Z. Zhao, D. Wang, R. Gao, G. Wen, M. Feng, G. Song, J. Zhu, D. Luo, H. Tan, X. Ge, W. Zhang, Y. Zhang, L. Zheng, H. Li, Z. Chen, Magnetic-Field-Stimulated Efficient Photocatalytic N₂ Fixation over Defective BaTiO₃ Perovskites. *Angewandte Chemie International Edition*, **60(21)**, (2021), 11910–11918. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202100726>
- [38] L. Pan, M. Ai, C. Huang, L. Yin, X. Liu, R. Zhang, S. Wang, Z. Jiang, X. Zhang, J. Zou, W. Mi, Manipulating spin polarization of titanium dioxide for efficient photocatalysis. *Nature Communications*, **11(1)**, (2020). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14333-w>
- [39] C. Lin, T. Liu, S. Lin, K.M Boopathi, C. Chiang, W. Tzeng, W.C. Chien, H. Hsu, C.Luo, H. Tsai, H. Chen, P. Kuo, J. Shiue, J. Chiou, W. Pong, C. Chen, C. Chen, (2022). Spin-Polarized photocatalytic CO₂ reduction of MN-Doped perovskite nanoplates. *Journal of the American Chemical Society*, **144(34)**, (2022), 15718–15726. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.2c06060>
- [40] W. Gao, X. Zhao, T. Zhang, X. Yu, Y. Ma, E.C.D. Santos, J. White, H. Liu, Y. Sang, Construction of diluted magnetic semiconductor to endow nonmagnetic semiconductor with spin-regulated photocatalytic performance. *Nano Energy*, **110**, (2023b), 108381. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108381>
- [41] J. Li, Q. Pei, R. Wang, Y. Zhou, Z. Zhang, Q. Cao, D. Wang, W. Mi, Y. Du, Enhanced Photocatalytic Performance through Magnetic Field Boosting Carrier Transport. *ACS Nano*, **12(4)**, (2018), 3351–3359. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08770>
- [42] R. Dhanalakshmi, N.V. Giridharan, J.C Denardin, Magnetic Field-Assisted Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R = Ce, Tb; x = 0.00, 0.05, 0.10 and 0.15) Nanostructures. *Materials*, **14(15)**, (2021), 4079. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14154079>
- [43] Y. Lu, B. Ren, S. Chang, W. Mi, J. He, W. Wang, (2020). Achieving effective control of the photocatalytic performance for CoFe₂O₄/MoS₂ heterojunction via exerting external magnetic fields. *Materials Letters*, **260**, (2020) 126979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126979>