Razvoj i primjena imobiliziranih kompozitnih fotokatalizatora dobivenih sol-gel postupkom

Jajčinović, Igor

Doctoral thesis / Disertacija

2025

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:812571

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu

Sveučilište u Zagrebu

Metalurški fakultet

Igor Jajčinović

RAZVOJ I PRIMJENA IMOBILIZIRANIH KOMPOZITNIH FOTOKATALIZATORA DOBIVENIH SOL-GEL POSTUPKOM

DOKTORSKI RAD

Sisak, 2025.

University of Zagreb

University of Zagreb

Faculty of Metallurgy

Igor Jajčinović

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF IMMOBILIZED COMPOSITE PHOTOCATALYSTS OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS

DOCTORAL DISSERTATION

Sisak, 2025.

Sveučilište u Zagrebu

Sveučilište u Zagrebu

Metalurški fakultet

Igor Jajčinović

RAZVOJ I PRIMJENA IMOBILIZIRANIH KOMPOZITNIH FOTOKATALIZATORA DOBIVENIH SOL-GEL POSTUPKOM

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Izv. prof. dr. sc. Ivana Grčić

Sisak, 2025.

University of Zagreb

Faculty of Metallurgy

Igor Jajčinović

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF IMMOBILIZED COMPOSITE PHOTOCATALYSTS OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof. Ivan Brnardić, Ph. D.

Assoc. Prof. Ivana Grčić, Ph. D.

Sisak, 2025.

PODATCI ZA BIBLOGRAFSKU KARTICU

UDK:	54-44(043)
Ključne riječi:	Titan(IV) oksid, fotokataliza, mikrooonečišćenja, ugljične nanocijevi, grafen oksid
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Metalurgija
Institucija na kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Mentori rada:	Prof.dr.sc. Ivan Brnardić Izv.prof.dr.sc. Ivana Grčić
Broj stranica:	113
Broj slika:	55
Broj tablica:	8
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	138
Datum obrane:	13.01.2025.
Povjerenstvo:	Prof.dr.sc. Anita Štrkalj Prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić Doc.dr.sc. Vedrana Špada
Institucije na kojima je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilište u Zagrebu Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu

„Imam taj neki svoj svijet. Imam te neke svoje ljude. Imam te neke svoje osmijehe. Sve u svemu, imam. Dovoljno svega. Taman za sreću.“

I. D.

Zahvale

Ovaj rad je podržan od strane projekta, "Otpad i Sunce za fotokatalitičku razgradnju mikroonečišćivača u vodi" (OS-Mi),uz potporu Europskog fonda za regionalni razvoj, KK.01.1.1.04.0006.

Želim se zahvaliti mentorima prof.dr.sc. Ivanu Brnardiću i izv.prof.dr.sc. Ivani Grčić na strpljenju i pomoći tijekom izrade i pisanja doktorskog rada.

Posebno hvala mentoru prof.dr.sc. Ivanu Brnardiću što je svojim savjetima, raspravama i komentarima uvelike utjecao na moj razvoj kao znanstvenika, predavača, a samim time i kao osobe.

Hvala predsjednici povjerenstva prof.dr.sc. Aniti Štrkalj, hvala članicama povjerenstva prof.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić i doc.dr.sc. Vedrani Špada što su pristale to biti, te što su svojim komentarima i savjetima učinili ovaj rad boljim.

Hvala kolegama s Geotehničkog fakulteta u Varaždinu i Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu koji su bili pomoć u izradi ovog rada.

Veliko hvala kolegama s Metalurškog fakulteta koji su tamo ili su nastavili svoj put negdje drugdje. Hvala Vam na svim lijepim trenutcima, laboratorijskim vježbama, edukacijama, promocijama znanosti, kavama i gablecima.

Hvala i mojim cimericama prof.dr.sc. Nataliji Dolić i izv.prof.dr.sc. Vesni Ocelić Bulatović što su bile poticaj da ovaj rad bude napisan. „Kad je obrana ?“

Najveća hvala mojoj obitelji koja je tu uz i za mene u svim lijepim i teškim trenutcima.

Hvala mojoj supruzi Magdaleni jer ona jedina zna sva moja krizna stanja i ludosti. Hvala ti šta si mi podrška i glas razuma kad lutam svojim mislima. Bez tebe bi sve bilo teže.

Hvala svima koji su vjerovali da ja to mogu.

Sažetak

Onečišćenje okoliša je tema kojom se čovječanstvo već dugo susreće i istražuje. Jedna od sastavnica okoliša je voda bez koje nema života te je onečišćenje i zaštita voda tema istraživanja brojnih znanstvenika. Nova istraživanja pokazuju prisutnost mikoonečišćujućih tvari u prirodnim, otpadnim ili već pročišćenim vodama. U mikroonečišćujuće tvari ubrajaju se humani i veterinarski lijekovi, kemikalije iz industrije, pesticidi, koji uslijed kontinuiranih proizvodnih procesa, stalno pronalaze svoje mjesto u okolišu, uglavnom kao rezultat istih ili uslijed odlaganja neiskorištenih ili zastarjelih proizvoda i izlučevina. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, mnoge od tih supstanci ili njihovih bioaktivnih metabolita mogu završiti u vodama gdje akumulacijom izazivaju neželjene učinke kod kopnenih ili vodenih organizama. Za pročišćavanje ove vrste onečišćenja u vodama mogu se koristiti napredni oksidacijski procesi kao što je fotokataliza. Da bi odvijao proces fotokatalize potreban je fotokatalizator i izvor zračenja.

U ovom radu korišten je fotokatalizator titan(IV) oksid (TiO_2) zbog svoje dostupnosti, kemijske i biološke inertnosti, ali i dobrih fotokatalitičkih svojstava. Da bi se olakšala njegova primjena u usporedbi sa suspendiranim oblikom provedena je njegova imobilizacija na mrežu od staklenih vlakana sol-gel postupkom. Istraživano je mogu li se u procesu sušenja primijeniti i mikrovalovi zbog same brzine sušenja i pripreme fotokatalizatora te je utvrđen negativan utjecaj. Daljnje istraživanje bilo je usmjereno prema dopiranju TiO_2 višeslojnim ugljičnim nanocijevima (MWCNT) i grafen oksidom (GO) s ciljem poboljšanja fotokatlitičke aktivnosti TiO_2 pri Sunčevom zračenju. Dopiranje je provedeno s različitim udjelima MWCNT u odnosu na masu TiO_2: 1,5, 5, 10, 25, 50 i 100 mas. %. Najbolju fotokatalitičku aktivnost pokazao je fotokatalizator dopiran s 10 mas.% MWCNT u usporedbi s pripravljenim TiO_2 fotokatalizatorom. Na temelju istraživanja fotokatalizatora pripremljenog s MWCNT pripremljeni su i fotokatalizatori dopirani s GO i to u udjelima od 5, 10 i 25 mas. %. Rezultati su pokazali da GO negativno utječe na fotokatalizu. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih fotokatalizatora je praćena razgradnjom modalne otopine salicilne kiseline UV-Vis spektrofotometrom pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Salicilna kiselina je korištena kao primjer mikroonečišćenja koje se uvelike pojavljuje u okolišu jer ima široku primjenu u lijekovima i kozmetičkim proizvodima. Nadalje, istražena je postojanost pripravljenih fotokatalizatora te su rezultati starenja na zraku i u vodi pokazali da je moguća višekratna uporaba pripremljenih fotokatalizatora bez značajnog opadanja njegove aktivnosti.

SEM i EDS analizom potvrđeno je uspješno vezanje TiO_2, TiO_2 i GO odnosno TiO_2 i MWCNT na mrežicu od staklenih vlakana. Rezultati FTIR spektrometrije za sve pripravljene fotokatalizatore na mrežicama ukazuju na postojanje kemijske povezanosti TiO_2 s mrežicom pomoću silana. Iz rezultata UV-Vis analize određivanja zabranjene zone kod fotokatalizatora TiO_2 / MWCNT vidljivo je postignuće najboljeg sinergijskog fotokatalitičkog učinka. XRD analizom potvrđen je najbolji fotokatalitički doprinos MWCNT na fotokatalizator TiO_2, a Mikro-Raman spektrometrijom postizanje kemijskih veza između sastojaka u TiO_2 / MWCNT uzorku. Postignuta je ciljana sinergija svojstava uzorka staklena mrežica / TiO_2 / MWCNT što je uzrokovalo dobivanje fotokatalizatora aktivnijeg u vidljivom dijelu spektra te kao takvim pogodnim za fotokatalizu uz Sunčevo zračenje.

Ključne riječi: titan(IV) oksid, fotokataliza, mikroonečišćenja, ugljične nanocijevi, grafen oksid

Abstract

Environmental pollution is an issue that humanity has been dealing with and researching for a long time. One of the components of the environment is water, without which there is no life, and the pollution and protection of water is the subject of research by many scientists. New research shows the presence of micropollutants in natural waters, wastewater or already purified waters. Micropollutants include human and veterinary pharmaceuticals, industrial chemicals, pesticides, which are constantly released into the environment due to continuous production processes, mainly through them or through the disposal of unused or obsolete products and excreta. Due to their physic-chemical properties, many of these substances or their bioactive metabolites can enter the water, where they accumulate and have undesirable effects on terrestrial or aquatic organisms. Advanced oxidation processes such as photocatalysis can be used to eliminate this type of water pollution. In order for the photocatalysis process to take place, a photocatalyst and a radiation source are required.

It was investigated whether microwaves could also be used for the drying process due to the speed of drying and the preparation of the photocatalyst, and a negative impact was determined. Further research was focused on the doping of titanium(IV) oxide (TiO_2) with multi wall carbon nanotubes (MWCNT) and graphene oxide (GO) with the aim of improving the photocatalytic activity of TiO_2 under solar radiation. The doping was carried out with different proportions of MWCNT in relation to the mass of the TiO_2: 1.5, 5, 10, 25, 50 and 100 wt. %. The photocatalyst doped with 10 wt. % MWCNT showed the best photocatalytic activity compared to the photocatalyst prepared with TiO_2. Based on the study of the photocatalyst prepared with MWCNT, photocatalysts doped with GO were also prepared in proportions of 5, 10 and 25 wt. %. The results showed that GO has a negative effect on the photocatalysis. The photocatalytic activity of the prepared photocatalysts was monitored by decomposing the salicylic acid modal solution with a UV-Vis spectrophotometer under simulated solar radiation. Salicylic acid was used as an example of a micropollutant that is widely present in the environment as it is often used in pharmaceuticals and cosmetic products. Furthermore, the stability of the prepared photocatalysts was investigated, and the results of aging in air and in water showed that repeated use of the prepared photocatalysts is possible without a significant decrease in its activity.

SEM and EDS analysis confirmed the successful binding of TiO_2, TiO_2 and GO, or TiO_2 and MWCNT to the glass fiber mesh. The FTIR spectroscopy results for all prepared

photocatalysts on meshes indicate the existence of a chemical connection of TiO_2 with the mesh by means of silane. From the results of the UV-Vis analysis to determine the forbidden zone of TiO_2 / MWCNT photocatalyst, the achievement of the best synergistic photocatalytic effect is evident. The best photocatalytic contribution of MWCNT to the TiO_2 photocatalyst was confirmed by XRD analysis, and by Micro-Raman spectroscopy the chemical bonds between the ingredients in the TiO_2 / MWCNT sample were confirmed. The targeted synergy of the properties for the glass mesh / TiO_2 / MWCNT sample was achieved, which resulted in obtaining a photocatalyst more active in the visible part of the spectrum and as such suitable for photocatalysis with solar radiation.

Keywords: titanium(IV) oxide, photocatalysis, micropollutants, carbon nanotubes, graphene oxide

Sadržaj

Podatci za biblografsku karticu I

Zahvale III

Sažetak VI

Ključne riječi VII

Abstract VIII

Sadržaj X

Popis slika XIII

Popis tablica XV

Popis kratica, kemijskih simbola i formula XVI

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 4

2.1 Onečišćenje okoliša 5

2.2 Onečišćenje voda 6

2.3 Mikroonečišćenja 8

2.3.1 Salicilna kiselina 9

2.4 Pročišćavanje vode 10

2.5 Fotoliza 13

2.6 Napredni oksidacijski procesi 13

2.7 Fotokatalitički procesi 18

2.7.1 Homogena fotokataliza 18

2.7.2 Heterogena fotokataliza 19

2.8 Utjecaj različitih parametara na fotokatalitičku razgradnju 21

2.8.1 Fotokatalizator 21

2.8.2 Intenzitet i valna duljina svijetlosti 22

2.8.3 pH otopine 22

2.8.4 Početna koncentracija onečišćivala 24

2.8.5 Utjecaj ostalih tvari 24
2.8.6 Način primjene fotokatalizatora 25
2.8.7 Dopiranje fotokatalizatora 25
2.9 Titan(IV) oksid 27
2.9.1 Nedostatci kod primjene TiO_2 u razgradnji organskih onečišćujućih tvari u otpadnim vodama 29
2.10 Ugljične nanocijevi 30
2.10.1 Jednoslojne ugljične nanocijevi 32
2.10.2 Višeslojne ugljične nanocijevi 33
2.11 Grafen 36
2.11.1 Grafen oksid 36
2.12 Dopiranje titan(IV) oksida s višeslojnim ugljičnim nanocijevim ili grafen oksidom .. 40
2.13 Imobilizacija fotokatalizatora 41
2.14 Sol-gel postupak 42
2.15 Metode karakterizacije pripremljenih fotokatalizatora 44
2.15.1 Pretražna elektronska mikroskopija 44
2.15.2 Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija 46
2.15.3 UV – Vis mjerenje energije zabranjene zone 47
2.15.4 Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom 47
2.15.5 Rendgenska difrakcija 49
2.15.6 Raman spektrometrija 50
3. EKSPERIMENTALNI DIO 52
3.1 Materijali 53
3.2 Priprema mrežica od staklenih vlakana 54
3.2.1 Nanošenje titan(IV) oksida sol-gel postupkom, mikrovalno i klasično sušenje 55
3.2.2 Priprema kompozita titan(IV) oksid / ugljične nanocijevi 57
3.2.3 Priprema kompozita titan(IV) oksid / grafen oksid 58

3.3 Provedba postupka fotolize 58
3.4 Provedba postupka fotokatalize 59
3.5 Ispitivanje utjecaja starenja fotokatalizatora na fotokatalitička svojstva pripremljenih fotokatalizatora 60
3.6 Karakterizacija 62
3.6.1 SEM i EDS analiza 62
3.6.2 Praćenje fotokatalize UV-Vis spektrometrijom 63
3.6.3 UV – Vis mjerenje energije zabranjene zone 64
3.6.4 FTIR spektrometrija 64
3.6.5 Rendgenska difrakcija 65
3.6.6 Raman spektrometrija 66
4. REZULTATI I RASPRAVA 67
4.1 Fotokatalitička aktivnost 68
4.2 Pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija 74
4.3 UV-Vis spektrometrija - energije zabranjene zone 84
4.4 FTIR spektrometrija 87
4.5 Rendgenska difrakcijska analiza 89
4.6 Raman spektrometrija 90
5. ZAKLJUČAK 93
LITERATURA 97
ŽIVOTOPIS 111
BIOGRAPHY 112
POPIS PUBLIKACIJA 113

Popis slika

Slika 1 Utjecaj onečišćujućih tvari na zdravlje čovjeka 5
Slika 2 Broj farmaceutika pronađen u podzemnim i površinskim vodama 7
Slika 3 Izvori mikroonečišćujućih tvari u okolišu 9
Slika 4 Strukturna formula salicilne kiseline 10
Slika 5 Metode pročišćavanja otpadnih voda 11
Slika 6 Mehanizam razgradnje toluena pomoću UV / H_2O_2 17
Slika 7 Mehanizam fotokatalitičke reakcije poluvodiča 20
Slika 8 Parametri koji utječu na fotokatalitički proces 21
Slika 9 Usporedba fotokatalitičkih svojstva nedopiranog i dopiranog TiO_2 katalizatora za razgradnju rodamina B pod zračenjem vidljivim svjetlom tijekom 60 min 26
Slika 10 Kristalne strukture TiO_2 27
Slika 11 (a) SEM mikrografije TiO_2 nanoštapića; (b) SEM mikrografije TiO_2 nanovrpce; (c) TEM mikrografije TiO_2 Degussa P-25; (d) TEM mikrografije Facettailored-a 28
Slika 12 Ograničenja fotokatalizatora na bazi TiO_2 na razgradnju organskih spojeva u otpadnoj vodi 30
Slika 13 Ugljične nanocijevi: a) višeslojne ugljične nanocijevi, b) jednoslojne ugljične nanocijevi 31
Slika 14 SWCNT snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) 33
Slika 15 MWCNT snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) 34
Slika 16 Dobivanje grafen oksida 37
Slika 17 Usporedba grafena a) i grafen oksida b) 37
Slika 18 Katalitička svojstva grafen oksida 39
Slika 19 a) MWCNT djeluje kao fotosenzibilator u kompozitu MWCNT / TiO_2, b) povratni prijenos elektrona na MWCNT te nastajanje rupe u valentnom pojasu TiO_2 40
Slika 20 Sol-gel postupak a) u kiselom b) u lužnatom mediju 43
Slika 21 Shematski prikaz sol gel procesa 43
Slika 22 Shematski prikaz principa rada pretražnog elektronskog mikroskopa 45
Slika 23 FTIR spektar TiO_2 49
Slika 24 Primjer difraktograma za kristalične i amorfne materijale 50
Slika 25 Karakterističan Raman spektar TiO_2 51
Slika 26 Mrežica od staklenih vlakana u roli. 54
Slika 27 Shematski postupak nanošenja TiO_2 na mrežicu od staklenih vlakana. 56

Slika 28 Shematski postupak nanošenja kompozita TiO_2 / MWCNT na mrežicu od staklenih vlakana. 57
Slika 29 a) Shematski prikaz reaktora s izvorom simuliranog Sunčevog zračenja, b) prikaz korištenog reaktora s izvorom simuliranog Sunčevog zračenja. 59
Slika 30 Starenje fotokatalizatora: a) na zraku, b) u vodi. 61
Slika 31 SEM FEI tip QUANTA 250 FEG. 62
Slika 32 UV-Vis spektrofotometar Perkin-Elmer Lambda 35. 63
Slika 33 FTIR spektrometar Bruker Vertex 70. 65
Slika 34 Uređaj za rendgensku difrakciju Shimadzu difraktometar XRD6000. 65
Slika 35 Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000. 66
Slika 36 Shematski prikaz pripremljenih fotokatalizatora 68
Slika 37 Usporedba fotokatalitičke aktivnosti katalizatora pripremljenog klasičnim sušenjem i pomoću mikrovalova različitih snaga. 69
Slika 38 Usporedba fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora s različitim udjelom MWCNT. 70
Slika 39 Utjecaj udjela grafen oksida na fotokatalitička svojstva TiO_2. 71
Slika 40 Utjecaj starenja na fotokatalitičku aktivnost nanesenog TiO_2 a) u vodi i b) na zraku. 72
Slika 41 Utjecaj starenja na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 + 10 % nanesenog MWCNT a) u vodi i b) na zraku. 73
Slika 42 SEM prikaza fotokatalizatora TiO_2 nanesenog na staklena vlakna i sušenog a) klasično te mikrovalno snagom b) 130 W, c) 360 W, d) 540 W i e) 900 W. 75
Slika 43 SEM i EDS analiza TiO_2 P25 (prah). 77
Slika 44 SEM i EDS analiza čistih staklenih vlakana. 78
Slika 45 SEM i EDS analiza GO. 79
Slika 46 SEM i EDS analiza MWCNT. 80
Slika 47 SEM i EDS analiza TiO_2 nanesenog na staklena vlakna. 81
Slika 48 SEM i EDS analiza TiO_2 s 10 mas.% MWCNT. 82
Slika 49 SEM i EDS analiza TiO_2 i 5 mas.% GO. 83
Slika 50 a) DRS UV-Vis spektri, b) Kubelka-Munk spektri refleksije i c) Tauc dijagram za čiste tvari i fotokatalitičke kompozite na staklenoj mreži. 85
Slika 51 Rezultati FTIR analize imobiliziranih fotokatalizatora na staklenu mrežicu. 87
Slika 52 Rezultati FTIR analize imobiliziranih fotokatalizatora na staklenu mrežicu sa karakterističnim vrhovima. 88

Slika 53 Difraktogrami fotokatalitičkih sastojaka i fotokatalitičkih kompozita na staklenoj mrežici. 89
Slika 54 Raman spektri fotokatalitičkih sastojaka i fotokatalitičkih kompozita na staklenoj mrežici 90
Slika 55 Imoblizirani slojevi TiO_2 i MWCNT pri povećanju od a) 1000 x i b) 200 000 x..... 92

Popis tablica

Tablica 1 Prednosti i nedostatci metoda pročišćavanja 12
Tablica 2 Prednosti i nedostatci naprednih oksidacijskih metoda 14
Tablica 3 Mehanizmi uklanjanja mikroonečišćivala s O_3 , UV, Cl_2 / UV i UV / O_3 15
Tablica 4 Usporedba otpora i električne vodljivosti grafen oksida, reduciranog grafen oksida i višeslojnih ugljičnih nanocijevi 39
Tablica 5 Karakteristični vrijednost valnih duljina dobivene FTIR mjerenjima 48
Tablica 6 Popis materijala i kemikalija korištenih u radu. 53
Tablica 7 Ovisnost duljine sušenja sloja o snazi mikrovalova. 56
Tablica 8 Popis sastava i skraćenica analiziranih uzoraka. 74

Popis kratica, kemijskih simbola i formula

UV	Ultraljubičasto zračenje	TiO_2	Titan(IV) oksid
AOP	Napredni oksidacijski procesi	CO_2	Ugljik(IV) oksid
PM10	Čestice prašine s promjerom manjim ili jednakim 10 mikrometara	$OH\cdot$	Hidroksilni radikal
PM2,5	Čestice prašine s promjerom manjim ili jednakim 2.5 mikrometara	H_2O_2	Vodikov peroksid
ppm	parts per million dijelova na milijun	O_2	Kisik
ppb	parts per billion dijelova na bilijun	Cl_2	Klor
UV-A	Ultraljubičasto zračenje 320-400 nm	O_3	Ozon
UV-B	Ultraljubičasto zračenje 280-320 nm	$C_6H_4(OH)COOH$	Salicilna kiselina
TEOS	Tetraetoksisilan	ZnO	Cinkov oksid
EDS	Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija	CdS	Kadmijev sulfid
SEM	Pretražni elektronski mikroskop	$Cl\cdot$	Kloridni radikal
TEM	Transmisijski elektronski mikroskop	$H\cdot$	Vodikov radikal
CNT	Ugljične nanocijevi	O_3^{-}	Radikalni ion ozona
SWCNT	Jednoslojne ugljične nanocijevi	Fe	Željezo
MWCNT	Višeslojne ugljične nanocijevi	S	Sumpor
GO	Grafen oksid	N	Dušik
FTIR	Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom	C	Ugljik
Eg	Energija zabranjene zone	Ni	Nikal

VBM	Minimum valentnog pojasa	Ag	Srebro
CBM	Maksimum valentnog pojasa	Pt	Platina
P	Onečišćenje	Cu	Bakar
SE	Sekundarni elektroni	e_{CB}^-	Elektron
BSE	Povratno raspršeno elektroni	h_{VB}^+	Šupljina
MT	Kompozit staklena mrežica/TiO_2	HNO_3	Dušična kiselina
MTC	Kompozit staklena mrežica/TiO_2/MWCNT	MTG	Kompozit staklena mrežica/TiO_2/GO
M	Čista staklena mrežica		

Cilj istraživanja, hipoteze i očekivani znanstveni doprinos

Cilj istraživanja je dizajniranje/sinteza i karakterizacija imobiliziranih fotokatalizatora TiO_2, TiO_2 / ugljične nanocijevi i TiO_2 / grafen oksid na nosač, mrežicu od staklenih vlakana, te istraživanje utjecaja na fotokatalizu. Sinteza se provodila klasičnim i mikrovalnim sušenjem.

Hipoteze koje su postavljene u radu:

1. Uporaba mikrovalova za sušenje neće narušiti svojstva imobiliziranog fotokatalizatora, ali utječe na brzinu pripreme i ekonomičnost procesa.
2. Uporaba ugljičnih nanocijevi i grafen oksida u sintezi imobiliziranog fotokatalizatora pozitivno utječu na fotokatalitička svojstva imobiliziranog fotokatalizatora TiO_2.

Očekivani znanstveni doprinos predloženog istraživanja

1. Uspješna imobilizacija TiO_2, TiO_2 / ugljične nanocijevi i TiO_2 / grafen oksid na mrežice od staklenih vlakana sol-gel postupkom.
2. Nova metoda dobivanja kompozita TiO_2 / ugljične nanocijevi i TiO_2 / grafen oksid.
3. Primjena mikrovalova u procesu imobilizacije te određivanje utjecaja mikrovalova na fotokatalitička svojstva pripremljenog fotokatalizatora.
4. Uporaba ugljičnih nanocijevi i grafen oksida u sintezi imobiliziranog fotokatalizatora, određivanje utjecaja ugljičnih nanocijevi i grafen oksida na fotokatalitička svojstva.
5. Uporaba imobiliziranog fotokatalizatora u pilot reaktoru, primjena fotokatalizatora u realnom sustavu.

1. UVOD

Onečišćenje okoliša i njegovo uništavanje je vrlo ozbiljan problem s kojim se suočava današnji čovjek. Velika očekivanja su u zaštiti okoliša posebice vode i vodenih tokova. Ovom problematikom znanost se već dugo bavi, ali konstantno se pokušava inovativnim i poboljšanim metodama podići pročišćavanje voda na novu razinu. Osim pitkih voda pročišćavaju se industrijske otpadne vode, napojne vode za termoelektrane, rashladne vode za industrijska postrojenja i komunalne otpadne vode [1][2]. Brzi razvoj industrije, poljoprivrede i rasta broja stanovništva uzrokuje smanjenje kvalitete vode odnosno njezino onečišćenje. Problem onečišćenja vode uzrokuje neravnotežu u okolišu koja se kasnije očituje na ljudsko zdravlje, nedostatke vode te na cijenu vode.

Pojava mikroonečišćujućih tvari u pročišćenim otpadnim vodama te vodama za piće pobudila je znanstvenu zajednicu da usmjeri svoj rad prema pronalasku rješenja uklanjanja istih iz voda. U mikroonečišćujuće tvari ulaze humani i veterinarski lijekovi, kemikalije iz industrije, pesticidi, koji uslijed kontinuiranih proizvodnih procesa, stalno pronalaze svoje mjesto u okolišu, uglavnom kao rezultat istih ili uslijed odlaganja neiskorištenih ili zastarjelih proizvoda i izlučevina. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, mnoge od tih supstanci ili njihovih bioaktivnih metabolita mogu završiti u vodama gdje akumulacijom izazivaju neželjene učinke kod kopnenih ili vodenih organizama [3][4]. Trenutačno se u svijetu na industrijskoj razini koristi više postupka pročišćavanja voda od mikroonečišćujućih tvari: adsorpcija na aktivnom ugljenu, ozonacija, nanofiltracija i reverzna osmoza [5]. S obzirom na skupoću navedenih postupaka znanstvenici rade na pronalasku jeftinijih rješenja, a jedno od njih su napredni oksidacijski postupci (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP-s). Kao primjer takovog postupka je proces fotokatalize gdje dolazi do potpune razgradnje onečišćenja (mineralizacije), tj. do nastajanja u potpunosti neopasnih razgradnih produkata. U tu svrhu koriste se fotokatalizatori, a jedan od efikasnih i najčešće istraživanih fotokatalizatora je titan(IV) oksid (TiO_2) [6]. Inovativne tehnike pročišćavanja otpadnih voda temeljene na naprednim oksidacijskim procesima predstavljaju budućnost u pročišćavanju otpadnih voda, ali i vode koja se koristi u različitim procesima [7]. TiO_2 je najčešće korišteni fotokatalizator zbog njegove niske cijene, kemijske i termičke stabilnosti, niske toksičnosti te relativno visoke katalitičke aktivnosti [8]. Fotokataliza s TiO_2 uz ultraljubičasto zračenje, odnosno UV / TiO_2 proces, je napredni oksidacijski proces u kojem u vodenom mediju zračenjem fotokatalizatora TiO_2 nastaju hidroksilni radikali, $OH^{\cdot}$ [9]. $OH^{\cdot}$ radikali kao neselektivni oksidansi sa svojim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno pretvaraju organsku tvar u vodu i CO_2, to jest uzrokuju njenu mineralizaciju [10][11]. Zahvaljujući ovoj činjenici, TiO_2 fotokatalizator se sve

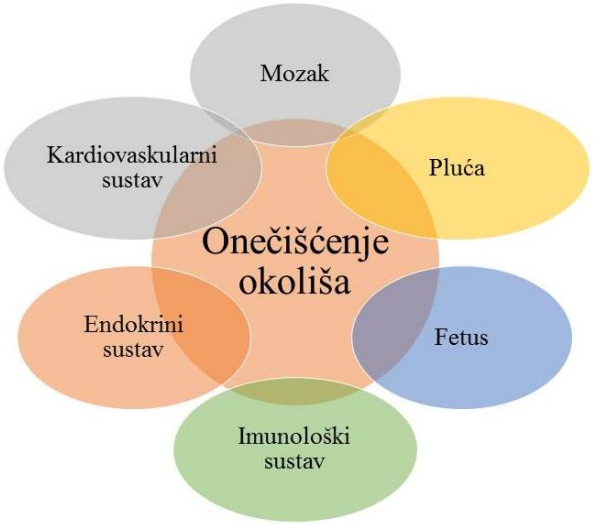
češće istražuje s ciljem primjene u obradi otpadnih voda pri čemu površina prekrivena s TiO_2 ostaje čista nakon UV ozračivanja [12]. Iako se TiO_2 najčešće koristi u suspendiranom obliku imobilizacija katalizatora smatra se korisnijom zbog lakšeg uklanjanja TiO_2 iz sustava i mogućnosti višekratnog korištenja imobiliziranog katalizatora [13]. Ideja o imobilizaciji fotokatalizatora na inertni nosač privukla je pažnju zbog mogućnosti smanjenja troškova u separacijskim procesima. Potrebno je napomenuti da je količina fotokatalizatora korištena u imobiliziranom stanju značajno manja u odnosu na fotokatalizator korišten u suspenziji što iziskuje izrade posebnih oblika reaktora. Imobilizacija TiO_2 postignuta je na različitim nosačima kao što su staklo, silikagel, metal, keramika, polimeri, tanki filmovi, aktivni ugljen i drugi [9]. Za industrijsku primjenu, od fotokatalizatora se očekuje da se može reciklirati i upotrijebiti za više ciklusa. Smatra se kako je kemijska veza najbolji način da se nanočestice TiO_2 vežu na nosač. Stoga je predmet mnogih istraživanja postalo pitanje kako učinkovito imobilizirati TiO_2 nanočestice putem kemijske veze i zadržati visoku fotokatalitičku aktivnost u uporabi za više ciklusa [14][15][16]. Jedan od načina imobilizacije TiO_2 na nosač je sol-gel postupkom [17].

Glavni cilj ovog istraživanja je dizajniranje / sinteza i karakterizacija imobiliziranih fotokatalizatora TiO_2, TiO_2 / ugljične nanocijevi i TiO_2 / grafen oksid na nosač, mrežicu od staklenih vlakana, te istraživanje utjecaja na fotokatalizu. Sinteza se provodila klasičnim i mikrovalnim sušenjem. Nadalje, jedan od ciljeva je dobivanje fotokatalizatora koji će imati bolju učinkovitost pri Sunčevom zračenju, za razliku od čistog TiO_2 čija je učinkovitost veća pri kraćim valnim duljina.

2. OPĆI DIO

2.1 Onečišćenje okoliša

Današnji čovjek se suočava s vrlo ozbiljnim problemom - onečišćenjem i uništavanjem okoliša, problemom koji se stalno pogoršava i ima dalekosežne posljedice na planetu i sve životne oblike na njoj te je potrebno poduzeti hitne mjere kako bi se zaustavilo daljnje uništenje okoliša [1]. Zdravlje čovjeka usko je povezano s izloženosti različitim onečišćujućim tvarima u okolišu. Većina kemijskih onečišćujućih tvari rezultat su čovjekovog djelovanja kao što su uporaba kemijskih proizvoda u kućanstvima, promet, poljoprivreda, industrijska proizvodnja, proizvodnja energije, gospodarenje otpadom itd. Osim tih antropogenih izvora, onečišćenja u okolišu posljedica su i bioloških ciklusa u okolišu. Onečišćujuće tvari koje završe u okolišu dospijevaju u zrak, vodu i vrlo često završe u hrani. Postoje na tisuće kemijskih proizvoda koji uzrokuju onečišćenja u okolišu, a time utječu na ljudsko zdravlje. Glavne onečišćujuće tvari mogu se podijeliti na onečišćujuće čestice kao što su čestice prašine s promjerom manjim ili jednakim 10 mikrometara (PM10) i 2,5 mikrometara (PM2,5), dušikov oksid, policikliči aromatski ugljikovodici, teški metali, pesticidi, poliklorirani bifenili, dioksini, furani, aditivi za hranu, pesticidi, hormoni i antibiotici. Izloženost ljudi tim vrstama onečišćenja je preko dišnog i probavnog sustava te kože. Osim „kozmetičkih“ promjena u okolišu onečišćenja uzrokuju sve veće problem po zdravlje čovjeka i svih živih bića na Zemlji. Utjecaj onečišćujućih tvari na čovjeka prikazan je na slici 1 [18].

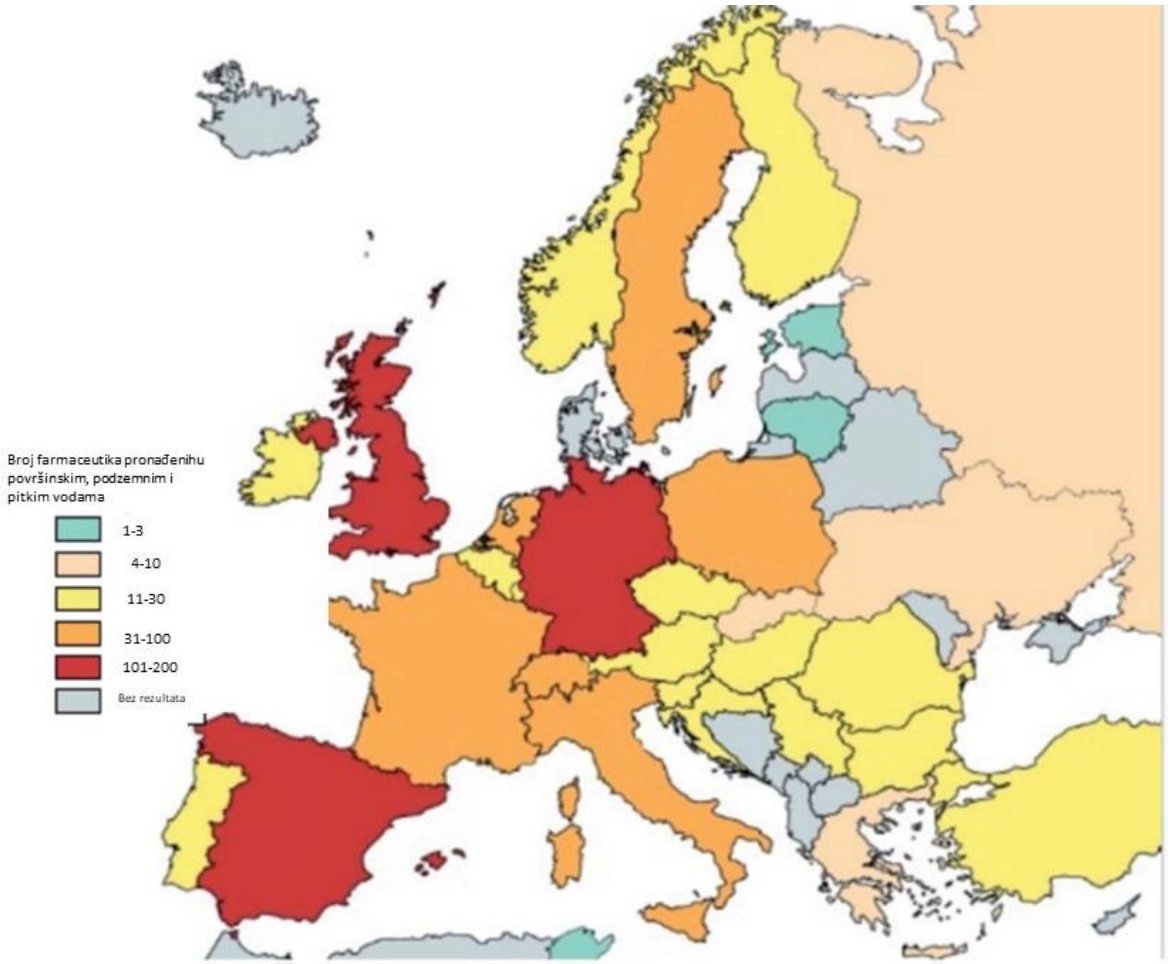


Slika 1 Utjecaj onečišćujućih tvari na zdravlje čovjeka [18].

2.2 Onečišćenje voda

Voda zauzima 71 % Zemljine površine od čega je 95,6 % voda u oceanima i morima, te je i time teško dostupna za uporabu bez prethodnih postupaka desalinizacije. Ona je dragocjen resurs presudan za sve žive organizme i ljudske aktivnosti u kućanstvu, poljoprivredi i industrijskoj proizvodnji. Zbog rasta populacije ljudi na Zemlji i antropogenih utjecaja konstantno dolazi do onečišćenja vode, a potrebe za čistom vodom rastu. Utjecaj onečišćenja vode izrazito je vidljiv u zemljama u razvoju kod kojih je loš zakonski sustav zaštite voda te zbog korištenja primitivnije industrijske proizvodnje. Onečišćenja vode moguća su iz dvije vrste izvora to su točkasti izvori onečišćenja i difuzni izvor onečišćenja. Točkasti izvori su oni kod kojih se točno zna mjesto ispuštanja. To su najčešće mjesta ispuštanja komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Kod difuznih izvora nije poznato točno mjesto izvora, a mogu se pojaviti u kišnim razdobljima kod ispiranja s obradivih površina, odlagališta otpada ili sličnih izvora [19][20]. Postoji nekoliko vrsta onečišćenja, a najčešće su to organske i anorganske tvari; patogeni mikroorganizmi, suspendirane krute tvari, teški metali, pesticidi, organske hlapive tvari itd. Organske tvari imaju širok raspon toksičnosti i različite izvore ispuštanja u okoliš. Njihova prisutnost u vodi može uzrokovati akumulaciju takvih tvari u živim organizmima i/ili sedimentu te na taj način završavaju u prehrambenom lancu čovjeka. Onečišćujuće tvari kao što su farmaceutski proizvodi utječu na žive organizme u vodi jer uzrokuju hormonalne poremećaje, neplodnost i slične negativne utjecaje [19].

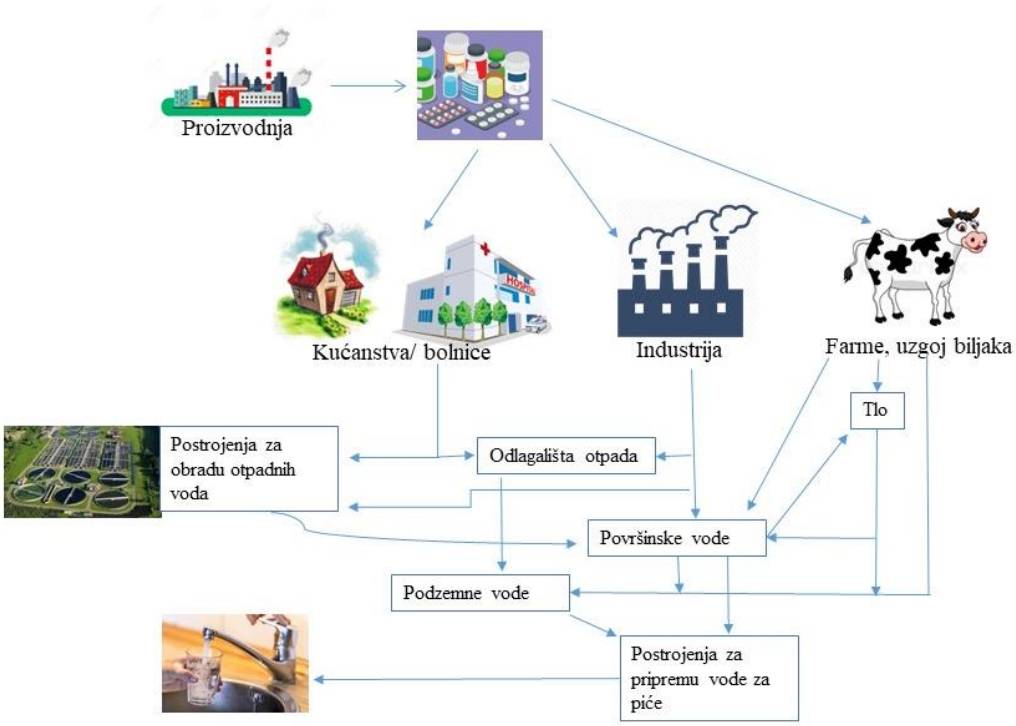
Sve veća uporaba kemikalija uzrokuje njihovu sve veću pojavu u vodama koje se koriste za pripremu vode za piće (slika 2). Uobičajene metode pripreme vode za piće imaju za cilj uklanjanje patogena iz vode te nisu učinkovite za uklanjanje mikroonečišćujućih tvari [21].



Slika 2 Broj farmaceutika pronađen u podzemnim i površinskim vodama [22].

2.3 Mikroonečišćenja

Proizvodnja kemikalija i kemijskih spojeva svakodnevno raste te je do sada registrirano preko 89 milijuna kemijskih spojeva. Prisutnost antropogenih spojeva u vodama je sve veća, zbog njihove sve veće uporabe, ali i poboljšanja analitičkih metoda za njihovo određivanje. U mikroonečišćujuće tvari ubrajaju se lijekovi, proizvodi za osobnu higijenu, hormonski dodatci, pesticidi itd. Takva onečišćenja u prirodi se nalaze u koncentracijama u rasponu od ppm do ppb. Istraživanja su pokazala veliku opasnost od akumulacije takvih spojeva u okolišu. Najčešći izvori ove vrste onečišćenja (slika 3) su difuzni izvori (primjena pesticida, uporaba kanalizacijskog mulja u poljoprivredi) te točkasti izvori (izlijevanje iz proizvodnih pogona, nepotpuno uklanjanje u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, curenja procjednih voda s odlagališta otpada i slično) [23][24]. Istraživanja su pokazala da 70 % farmaceutskih proizvoda koje završe u okolišu dolazi iz kućanstava, 20 % dolazi iz stočarskih farmi, 5 % iz otpadnih voda u bolnicama dok su ostatak neodređeni izvori [25]. Većina konvencionalnih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nije dizajnirana za potpuno uklanjanje organskih spojeva pri niskim koncentracijama. Zbog toga dio mikroonečišćujućih tvari neće biti uklonjen ili će biti djelomično uklonjen te samim time mogu završiti u površinskim vodama. U slučaju uporabe kanalizacijskog mulja mikroonečišćujuće tvari mogu se pod utjecajem atmosfere desorbirati i otjecati u površinske vode ili može doći do izravnog ispiranja u podzemne vode iz kojih se crpi voda za piće [20].

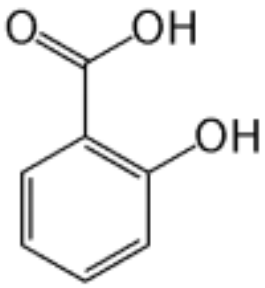


Slika 3 Izvori mikroonečišćujućih tvari u okolišu [20].

2.3.1 Salicilna kiselina

U mikroonečišćujuće tvari se ubraja i salicilna kiselina ili orto-hidroksbenzojeva kiselina ($C_6H_4(OH)COOH$) (slika 4) koja je osnovna tvar salicilata i pripada skupini nesteroidnih protuupalnih lijekova. Slobodna salicilna kiselina prirodno se pojavljuje u biljkama u manjim količinama te ima ulogu zaštite od bolesti i ima važnu ulogu u regulaciji različitih fizioloških procesa poput klijanja, rasta, fotosinteze i cvjetanja, dok se u medicini primjenjuje za proizvodnju acetilsalicilne kiseline. Zbog karboksilirane fenolne baze, salicilna kiselina je jaki antiseptik koji se koristi za suzbijanje raznih bolesti. Osim u farmaceutskoj industriji primjenu nalazi i u kozmetičkim proizvodima. Prilikom proizvodnje ili nepravilnim odlaganjem, salicilna kiselina može završiti u okolišu te imati negativne posljedice po okoliš zbog svoje slabe topljivosti [26].

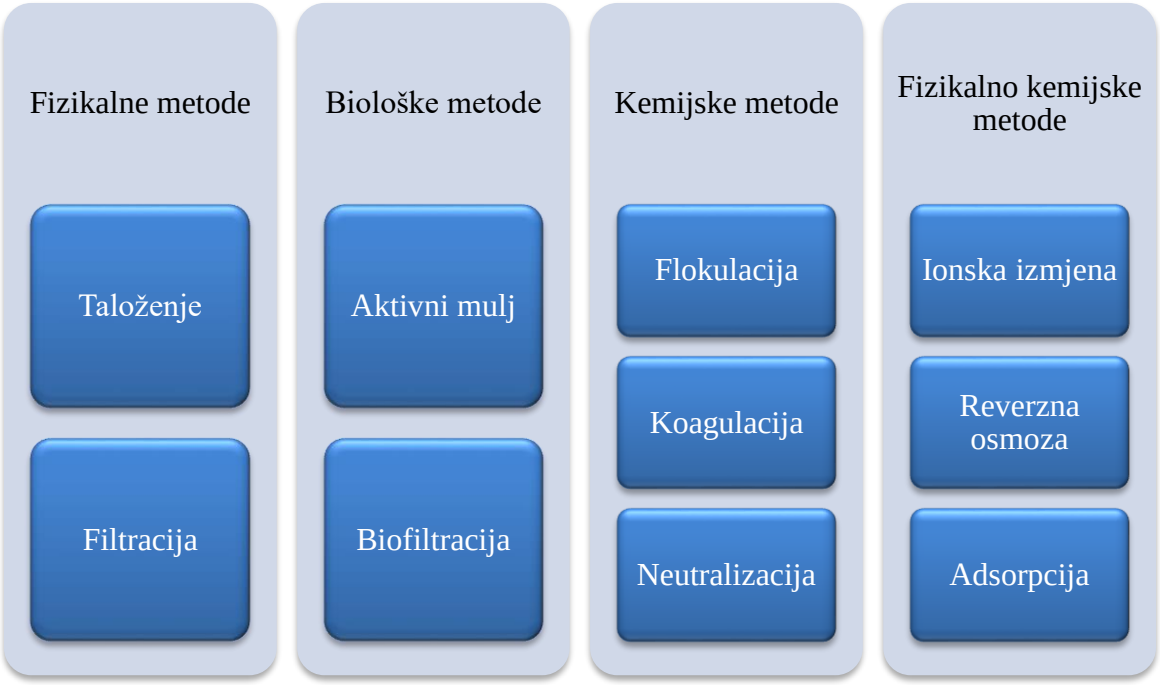
U ovom radu salicilna kiselina je korištena kao modalno mikroonečišćivalo u analiziranoj vodi, kako bi se pratila učinkovitost njezine razgradnje pomoću pripremljenih fotokatalizatora.



Slika 4 Strukturna formula salicilne kiseline [27].

2.4 Pročišćavanje vode

Za pročišćavanje otpadnih voda koriste se neke od metoda kao što su: biološki, fizikalno - kemijski i kemijski postupci obrade (slika 5). U fizikalne postupke ubrajaju se taloženje, filtracija (ultrafiltracija i membranska filtracija), a u biološke pročišćavanje pomoću aktivnog mulja i bioloških filtra. Kemijske metode su flokulacija, koagulacija i neutralizacija. U fizikalno kemijske metode ubrajaju se ionska izmjena, reverzna osmoza i adsorpcija [28][29]. Metode pročišćavanje koje se koriste u konvencionalnoj primjeni se većinom kombiniraju, ali ni ta kombinacija ne pruža sigurnost od ispuštanja mikroonečišćujućih tvari u okoliš. Sami time istraživanja su usmjerena u pronalazak jeftinih i učinkovitih metoda pročišćavanja otpadnih voda. Prednosti i nedostatci metoda pročišćavanja prikazani su u tablici 1.



Slika 5 Metode pročišćavanja otpadnih voda [30].

Tablica 1 Prednosti i nedostatci nekih od metoda za pročišćavanje otpadnih voda [31].

	Prednosti	**Nedostatci**
Biološki tretmani	Financijski isplativo i ekološki prihvatljivo	Velika količina mulja
	Uklanjanje mirisa i boje	Biološki zahtjevan proces
	Visoka propusnost	Ne smanjuje kemijsku potrošnju kisika
		Niska biorazgradivost nekih vrsta organskih tvari kao npr. bojila
Kemijski tretmani	Energetski povoljan proces	Velika potrošnja kemikalija
	Jednostavan proces	Potrebno pratiti i kontrolirati pH vrijednost
	Lako dostupne kemikalije	Stvaranje mulja
	Učinkovito uklanja ukupnog organskog ugljika	Velika upotreba kemikalija
Membranska filtracija	Učinkovit i brz proces	Visoki troškovi rada i održavanja
	Ekološki prihvativ, netoksičan, nekorozivan i siguran za biljke i životnije	Ograničen kapacitet
	Visoko učinkovita	Produktivnost smanjena zbog onečišćenja membrana
Tradicionalna fotokataliza	Ekološki prihvativ	Materijali se teško obnavljaju i regeneriraju
	Niska cijena procesa, ušteda energije	Učinkovitost je manje kod povećane razine onečišćenja
	Lako podešavanja parametara procesa	Potencijalni gubitci fotokatalizatora

2.5 Fotoliza

Fotoliza je kemijska reakcija koja se može odvijati prirodno uz pomoć Sunčeve svjetlosti gdje se anorganska ili organska tvar razgrađuje pomoću fotona. Predstavlja kemijski proces uslijed kojeg apsorpcija svjetlosti dopušta razbijanje molekule na manje komponente te se sastoji od izravne i neizravne fotolize. Organski spojevi apsorbiraju UV zrake u procesu izravne fotolize, dok fotosenzibilizatori kao što su kisik i hidroksilni ili peroksidni radikali razgrađuju onečišćenja u neizravnoj fotolizi. Ako su organski spojevi osjetljivi na svjetlost, glavna metoda eliminacije bit će optička disperzija. Metoda fotolize uobičajena je u površinskim vodama, koje igraju važnu ulogu u gospodarenju površinskim vodama ili otpadnim vodama kao dodatni korak u uklanjanju onečišćenja. U vodenim sustavima to ima veliki utjecaj na dubinu prodiranja UV-A i UV-B zračenja, a s druge strane na prodiranje fotosintetskog aktivnog zračenja. Mehanizam fotolize se ne događa ako je površina rijeke ili jezera zaklonjena sjenom drveća ili drugim uzrocima [32][33].

2.6 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi AOP su procesi koji pobuđuju veliki interes znanstvenika. Kombiniraju visoku učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari reakcijama oksidacije s visoko učinkovitom proizvodnjom hidroksilnih radikala potpomognutih katalitičkim i fotokatalitičkim procesima [34]. Prednosti i nedostatci korištenih naprednih oksidacijskih metoda prikazani su u tablici 2.

Tablica 2 Prednosti i nedostatci naprednih oksidacijskih metoda [30].

Metoda	Prednosti	Nedostatci
Ozonizacija	Jako oksidacijsko sredstvo. Ne nastaju štetni među produkti. Oksidira većinu organskih onečišćivača. Stvaranje $OH^{\cdot}$ radikala. Jednostavan proces i lako dostupne kemikalije.	Složena tehnologija i zahtijeva visoke operativne troškove. Velika potrošnja električne energije. Manje je učinkovito ako otpadna voda ima veće količine krutih čestice koje mogu apsorbirati UV zračenje. Proizvodnja otpadnog mulja i postupanje s otpadom predstavljaju logističke probleme. Potrebno je kontrolirani pH. Mogu nastati nusprodukti koji mogu biti štetni za okoliš. Zahtijeva učinkovite katalizatore koji mogu apsorbirati vidljivi dio svjetlosti.
UV		
UV/H_2O_2		
O_2/UV/H_2O_2		
Fenton reakcija		
Foto-fenton reakcija	Smanjenje otpadnog mulja željeza u usporedbi s Fenton reakcijom. Učinkovita i brza razgradnja, otporna na visoke temperature. Ekološki prihvatljiv proces.	
Fotokataliza		

Postoje različiti AOP-ovi poput UV zračenja, UV / Cl_2 i UV / O_3 s kojima se pokušalo ukloniti mikroonečišćujuće tvari. Ti postupci koriste različite slobodne radikale kao što su klorni radikal ($Cl^{\cdot}$), hidroksilni radikal ($OH^{\cdot}$) i radikalni ion ozona ($O_3^{\cdot -}$). Mehanizmi tih procesa prikazani su u tablici 3.

Tablica 3 Mehanizmi uklanjanja mikroonečišćivala s O_3 , UV, Cl_2 / UV i UV / O_3 [35].

Proces
UV zračenje (UV)
H_2O + UV-C → $\boldsymbol{H^{\cdot}}$ + $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ Onečišćivalo + $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ → Onečišćivalo-H + H_2O Onečišćivalo-H + $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ → Krajnji produkt
Kloriranje-UV (Cl_2 / UV)
Cl_2 + H_2O → HOCl + HCl HOCl + UV-C → $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ + $\boldsymbol{Cl^{\cdot}}$ Onečišćivalo + $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ → Krajnji produkt + H_2O Onečišćivalo + $\boldsymbol{Cl^{\cdot}}$ → Krajnji produkt + H_2O
UV zračenje – ozonizacija (UV / O_3)
O_3 + hν → O_2 + $O^{\cdot}$ $O^{\cdot}$ + H_2O → $\boldsymbol{2OH^{\cdot}}$ O_3 + hν + H_2O → O_2 + H_2O_2 H_2O_2 + hν → $\boldsymbol{2OH^{\cdot}}$ Onečišćivalo + $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ → Onečišćivalo-H + H_2O Onečišćivalo-H + $\boldsymbol{OH^{\cdot}}$ → Krajnji produkt

Poznato je da se mikroonečišćenja brzo razgrađuju do nusprodukata pod utjecajem slobodnih radikala [35].

2.6.1. Fenton

Fenton reakcije temelje se na uporabi željezovih soli (Fe^{2+}) i vodikovog peroksida (H_2O_2), koji u blago kiselim uvjetima stvaraju hidroksilne radikale, prikazane jednadžbama 1 i 2:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot} \quad (1)$$

$$Fe^{3+}H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}HO_2^{\cdot} + H^+ \quad (2)$$

Fenton reakcije pokazale su se učinkovitim za uklanjanje farmaceutika u vodama. Postoje i foto Fentonove reakcije s UV zračenjem koje povećava stvaranje hidroksilnih radikala [36]. Istraživanje ove vrste procesa je slabo zastupljeno u pročišćavanju otpadnih voda zbog visokih početnih operativnih troškova, a volumeni obrađene vode su vrlo mali [37].

2.6.2 Ozonizacija

Ozon se bolje otapa u vodi od kisika, a otapanjem dolazi do njegovog raspadanja i stvaranja slobodnih radikala, pri čemu je jedan od njih hidroksil radikal ($OH^{\cdot}$) koji brzo reagira s organskim tvarima. Jednadžbe 3 i 4 prikazuje mehanizam otapanja ozona i nastanaka radikala [38].

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\cdot -} + HO_2^{\cdot} \quad (3)$$

$$O_3 + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + OH^{\cdot} \quad (4)$$

2.6.3 Vodikov peroksid H_2O_2

Vodikov peroksid može apsorbirati UV zračenja (200 do 300 nm) što dovodi do cijepanje O-O veze u H_2O_2. Cijepanjem veze između atoma kisika dolazi do stvaranja $OH^{\cdot}$ radikala. Stvaranje $OH^{\cdot}$ potiče dodatno raspadanje H_2O_2, te uzrokuje nekoliko uzastopnih reakcija (jednadžbe 5-13) [39]:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad (5)$$

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad (6)$$

$$HO_2^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow OH^{\cdot} + H_2O + O_2 \quad (7)$$

$$OH^{\cdot} + HO_2^{-} \rightarrow HO_2^{\cdot} + OH^{-} \quad (8)$$

$$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (9)$$

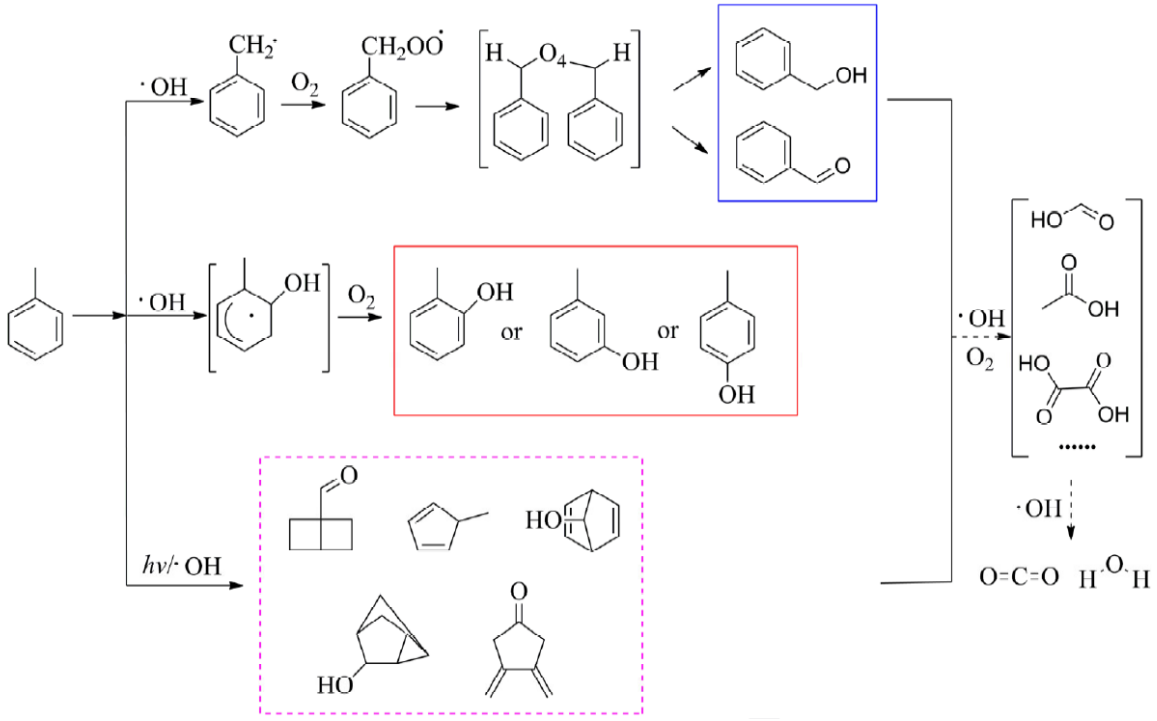
$$OH^{\cdot} + HO_2^{-} \rightarrow HO_2^{\cdot} + OH^{-} \quad (10)$$

$$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (11)$$

$$OH^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (12)$$

$$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (13)$$

Jednadžba 5 prikazuje reakciju inicijacije raspada H_2O_2, jednadžbe od 6 do 8 prikazuju reakcije propagacije, a od 9 do 13 završne reakcije. Sposobnost nastanaka slobodnih radikala ovisi o nekoliko parametara kao što su jačina UV zračenja te fizikalno kemijska svojstva medija. Ove vrste reakcija su brže u lužnatom mediju (pH > 10). Nedostatak ovog procesa je relativno nizak koeficijent apsorpcije u UV području te je potrebno imati visoku koncentraciju H_2O_2. Koristi se za pročišćavanje podzemnih voda te za uklanjanje cijanida i organskih onečišćivala poput benzena, trikloretilena i tetrakloretilena [39]. Na slici 6 prikazan je primjer razgradnje toluena primjenom UV / H_2O_2 metode.



Slika 6 Mehanizam razgradnje toluena pomoću UV / H_2O_2 [40].

2.7 Fotokatalitički procesi

Otkrivanjem nove vrste onečišćivala u okolišu kao što su farmaceutici i drugi opasni organski spojevi u otpadnim vodama, ali i u vodama za piće pojavila se zabrinutost zbog dugotrajne uporabe takve vode. Istraživanja su usmjerena na pronalazak nove ili poboljšanje postojeće tehnologije obrade otpadane ili pripreme vode za ljudsku potrošnju. Fotokataliza je jedna od AOP metoda koja je pokazala velik potencijal za uklanjanje organskih, ali i anorganskih tvari [41] te rezultira kemijskom reakcijom koja podrazumijeva apsorpciju svijetlosti od strane jedne ili više tvari odnosno katalizatora koji sudjeluju u kemijskoj reakciji. Fotokatalizator je tvar koja se aktivira apsorpcijom fotona iz Sunčevog ili simuliranog zračenje. Oni se tijekom kemijskih reakcija ne troše te su prema električnoj vodljivosti većinom poluvodiči. Fotokatalizatori poluvodičkih oksida primjenjuj se za pročišćavanje vode ili zraka pomoću energije Sunčevog zračenja. Najčešće korišteni poluvodički oksidi su titan(IV) oksid (TiO_2) i cinkov oksid (ZnO). Korišteni fotokatalizatori moraju imati zadovoljavajuća svojstva kako bi se mogli koristit, a neka od njih su: velika aktivna površina, prihvatljiva energija zabranjene zone (Eg), otpornost na koroziju, kemijska i biološka inertnost, toplinska stabilnost i zadovoljavajuća mehanička svojstva [42][43]. Fotokatalitički procesi dijele se na homogenu i heterogenu fotokatalizu.

2.7.1 Homogena fotokataliza

Homogena fotokataliza ima svoje specifičnosti koje je važno istražiti da bi se bolje razumjela njezina primjena u različitim kemijskim procesima. Kod homogene fotokatalize, reaktant i fotokatalizator nalaze se u istoj fazi, bilo da je riječ o plinovitoj, tekućoj ili čvrstoj fazi [43]. Ovo svojstvo omogućava detaljniju kontrolu kemijskih reakcija i za razliku od heterogene fotokatalize, gdje se fotokatalizator i reaktant nalaze u različitim fazama, homogena fotokataliza često pronalazi primjenu u katalitičkim procesima koji zahtijevaju visoku selektivnost i specifičnost. S obzirom da su reaktant i fotokatalizator zajedno u istoj fazi, interakcije između njih su češće i mogu rezultirati preciznijim kontroliranim katalitičkim procesima. Homogena fotokataliza često ima ključnu ulogu u sintezi organskih spojeva. Ovaj pristup omogućava stvaranje kompleksnih organskih molekula s visokim stupnjem kontrolirane

reakcije, često smanjujući potrebu za dodatnim koracima u procesu. Međutim, važno je naglasiti da se homogena fotokataliza obično ne koristi u procesima pročišćavanja vode, gdje se često preferira heterogena fotokataliza. Razumijevanje ovih razlika ključno je za optimizaciju katalitičkih procesa u različitim kemijskim i ekološkim aplikacijama [44].

2.7.2 Heterogena fotokataliza

Heterogena kataliza je kemijski proces u kojem se katalizator i reaktanti nalaze u različitim agregatnim stanjima, poput čvrstog katalizatora i plinovitih ili tekućih reaktanata. Ova vrsta katalize ima široku primjenu u različitim industrijama i znanstvenim disciplinama zbog svoje učinkovitosti i praktičnosti. Značajke heterogene katalize su [45][46]:

- Fazna razlika: katalizator i reaktanti su u različitim fazama. Najčešće se koristi čvrsti katalizator, kao što su metalni oksidi ili drugi materijali s visokom površinskom aktivnošću, dok reaktanti mogu biti plinovi, tekućine ili čak čvrste tvari.
- Povećanje brzine reakcije: katalizator ubrzava kemijske reakcije omogućujući im prolazak kroz energetski povoljnije putanje što rezultira povećanjem brzine reakcije, često uz smanjenje potrebne temperature ili tlaka.
- Regeneracija katalizatora: heterogeni katalizatori često se mogu regenerirati, tj. vraćati u njihovo prvotno aktivno stanje nakon što su prošli kroz reakciju što doprinosi dugotrajnosti katalitičkog procesa i ekonomičnosti.
- Široka primjena: heterogena kataliza koristi se u raznim industrijskim procesima, uključujući proizvodnju kemikalija, goriva, polimera, te u pročišćavanju zraka i vode. Primjeri uključuju Haber-Boschov proces za proizvodnju amonijaka, katalitički konvertor u automobilima te katalitičko hidrokrekiranje u petrokemiji.
- Selektivnost i specifičnost: heterogeni katalizatori često omogućuju selektivnije reakcije, što znači da mogu preferirati određene proizvode u složenim kemijskim mješavinama.

Razumijevanje heterogene katalize ključno je za optimizaciju industrijskih procesa, poboljšanje energetske učinkovitosti i smanjenje ekološkog utjecaja kemijske proizvodnje.

Mehanizam heterogene fotokatalize prikazana je na slici 7. Elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu apsorpcijom određene valne duljine svijetlosti. Energija apsorbirane valne duljine svijetlosti mora biti veća od energije zabranjene zone (Eg). Prelaskom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu dolazi do nastanka šupljina u valentnoj i elektrona u vodljivoj vrpci što može rezultirati dvjema reakcijama i) dolazi do vraćanja elektrona u valentnu vrpcu, energija se oslobađa u obliku topline i ii) fotokatalizator reagira s donorom ili akceptorom elektrona na površini fotokatalizatora. U slučaju da pobuđeni elektron ili šupljina nastala prelaskom elektrona reagira s otopljenim kisikom ili vodom, stvaraju se slobodni radikali $O_2^{\cdot-}$, $HOO^{\cdot}$ i $OH^{\cdot}$. Jednadžbama od 14 do 17 mogu se opisati reakcije nastanka slobodnih radikala, a reakcija mineralizacija onečišćivala prikazana je jednadžbom 18 i slikom 7 [43][47][48]:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-} \quad (14)$$

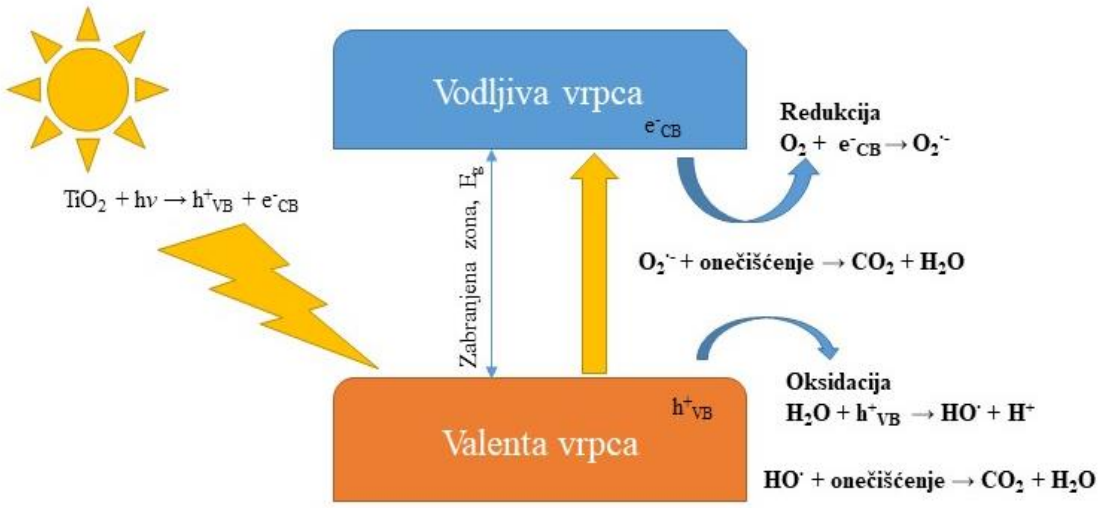
$$H_2O + h^+ \rightarrow OH^{\cdot} + H^+ \quad (15)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^{\cdot} \quad (16)$$

$$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HOO^{\cdot} \quad (17)$$

$$OH^{\cdot}/HOO^{\cdot}/O_2^{\cdot-} + {}^{*}P \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (18)$$

gdje je *P – organska mikroonečišćujuća tvar (npr. Salicilna kiselina).



Slika 7 Mehanizam fotokatalitičke reakcije poluvodiča [49].

2.8 Utjecaj različitih parametara na fotokatalitičku razgradnju

Na uspješnost fotokatalitičke razgradnje mikroonečišćujućih tvari u otopini utječu različiti parametri odnosno uvjeti u otopini koji su prikazani na slici 8 [50][51].

Slika 8 Parametri koji utječu na fotokatalitički proces [51].

2.8.1 Fotokatalizator

Odabir fotokatalizatora utječe na sam proces fotokatalize. Danas se koriste različite vrste fotokatalizatora kao što je TiO_2, ZnO, CdS i slični. Njihova aktivnost u kombinacije s vrstom zračenja uvelike utječe na sam proces fotokatalize. Aktivnost TiO_2 ovisi o kristalnom sastavu, veličini čestica, poroznosti i energiji zabranjene zone. TiO_2 P25 je mješavina kristalnih struktura TiO_2 sa sastavom rutil (25 %) i anatas (75 %) koja posjeduje najbolja fotokatalitička svojstva u usporedbi s ostalim oblicima TiO_2 [52]. Osim vrste fotokatalizatora na sam proces

utječe i njegova dostupnost, odnosno koristi li se fotokatalizator u suspenziji ili je vezan na različitim nosačima[44][45].

2.8.2 Intenzitet i valna duljina svijetlosti

Brzina aktivacije fotokatalizatora značajno ovisi o intenzitetu svjetlosti kojem je izložen. Naime, povećanje intenziteta svjetlosti obično rezultira većom apsorpcijom fotokatalizatora, čime se potiče njegova fotoaktivacija. Ovaj proces igra ključnu ulogu u iniciranju kemijskih reakcija koje vode do razgradnje onečišćujućih tvari prisutnih u okolini. Intenzitet svjetlosti nije samo odlučujući faktor u fotoaktivaciji fotokatalizatora, već također značajno utječe na brzinu razgradnje onečišćujućih tvari. Viši intenzitet svjetlosti potiče povećanu produkciju foto-generiranih elektrona i rupa, što rezultira snažnijom oksidacijom i redukcijom kemijskih tvari prisutnih u okolišu. Ova ubrzana reaktivnost fotokatalizatora pod utjecajem intenziteta svjetlosti često dovodi do brže i učinkovitije razgradnje organskih i anorganskih onečišćujućih spojeva. Zbog toga je kontrola i optimizacija intenziteta svjetlosti ključna u postizanju najučinkovitijih fotokatalitičkih procesa. Razumijevanje utjecaja svjetlosti na fotokatalizu omogućuje inženjerima i znanstvenicima preciznu prilagodbu uvjeta kako bi se postigla optimalna učinkovitost u različitim primjenama, poput pročišćavanja zraka i vode, degradacije otpadnih tvari ili sinteze korisnih spojeva. Time se fotokataliza pokazuje kao obećavajuća tehnologija u suočavanju s izazovima vezanim uz zaštitu okoliša i održivi razvoj [51][53].

2.8.3 pH otopine

Učinkovitost fotokatalitičke razgradnje organskih onečišćivača u velikoj mjeri ovisi o pH otpadne vode. Promjena pH vrijednosti uvelike utječe na fotokatalitičku razgradnju, radi toga što dolazi do promjene naboja na površini fotokatalizatora i različitog stupnja ionizacije spoja koji se razgrađuje. Izoelektrična točka TiO_2 je između 6 – 6,5, te zbog toga TiO_2 može poprimiti pozitivan ili negativan naboj. Povećanjem pH vrijednosti otopine, prisutno je više hidroksid iona na površini katalizatora koji mogu uzrokovati nastanak više hidroksil radikala i

na taj način pozitivno utjecati na razgradnju onečišćujućih tvari. Može doći i do smanjenja učinkovitosti razgradnje zbog povećanja pH vrijednosti uzrokovana pojavom OH "*scavenging*" efekta. Privlačne sile s povećanjem pH vrijednosti uzrokuju veći apsorpcijski afinitet onečišćivala prema TiO_2 što u može dovesti do zasićenja površine fotokatalizatora [54][55][56].

pH utječe na niz ključnih parametara u fotokatalitičkom procesu, uključujući:

- Naboj fotokatalizatora: površinski naboj fotokatalizatora mijenja se s pH, što utječe na njegovu sposobnost apsorpcije i razgradnje organskih onečišćivača. TiO_2 ima pozitivan naboj pri niskim pH vrijednostima, a negativan naboj pri visokim pH vrijednostima.
- Veličina agregata fotokatalizatora: agregacija fotokatalizatora može utjecati na njegovu aktivnost. pH utječe na sklonost agregaciji, a time i na aktivnu površinu fotokatalizatora.
- Interakcija s otapalom i supstratom: pH utječe na interakciju između fotokatalizatora, otapala (otpadne vode) i supstrata (organskog onečišćivača) što može utjecati na brzinu reakcije i na konačni stupanj razgradnje.
- Stvaranje hidroksilnih radikala: hidroksilni radikali ($OH^{\cdot}$) su ključni oksidacijski agensi u fotokatalitičkoj razgradnji. Njihova produkcija ovisi o pH vrijednosti, a time i o učinkovitosti procesa. Apsorpcija organskih onečišćivača na površinu fotokatalizatora je ključni korak u fotokatalitičkoj razgradnji. pH utječe na naboj fotokatalizatora i na stupanj ionizacije organskih onečišćivača, što utječe na snagu apsorpcije. Na primjer, kationski onečišćivači se lakše apsorbiraju na negativno nabijeni fotokatalizator pri visokim pH vrijednostima.

Oksidacija organskih onečišćivača nastaje nakon apsorpcije na površinu fotokatalizatora. Dva su glavna mehanizma oksidacije:

- Oksidacija rupama: pri niskim pH vrijednostima, pozitivno nabijene rupe (h^{+}) s fotokatalizatora izravno oksidiraju organska onečišćivača.
- Oksidacija hidroksilnim radikalima: pri neutralnim i visokim pH vrijednostima, hidroksilni radikali ($OH^{\cdot}$) nastaju iz OH^{-} iona i h^{+}. $OH^{\cdot}$ su jaki oksidacijski agensi koji razgrađuju organska onečišćivača.

Optimalni pH za fotokatalitičku razgradnju varira ovisno o sustavu. Općenito, niži pH pogoduje oksidaciji rupama, dok viši pH pogoduje oksidaciji hidroksilnim radikalima. U nekim slučajevima, optimalni pH može biti u neutralnom području.

pH je važan faktor koji utječe na fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćivača. Razumijevanjem utjecaja pH-a na različite parametre u fotokatalitičkom procesu, moguće je optimizirati proces i poboljšati njegovu učinkovitost [51].

2.8.4 Početna koncentracija onečišćivala

Brzina razgradnje ovisi i o početnoj koncentraciji onečišćujućih tvari. Porastom koncentracije dolazi do ubrzavanja razgradnje nakon čega dolazi do usporavanja. Do sporije razgradnje porastom koncentracije iznad neke kritične točke dolazi radi zasićenja i deaktiviranja učinkovitost TiO_2. Smanjuje se ekscitacija elektrona iz valentnog u vodljivi pojas uslijed smanjenog broja fotona koji primarno dopiru do molekule onečišćivala, a ne dolaze do katalizatora. Početna koncentracija onečišćivala izravno utječe na pH vrijednost otopine koja dalje pozitivo ili negativno utječe na fotokatalitičku razgradnju što je pojašnjeno u prethodnom poglavlju [51].

2.8.5 Utjecaj ostalih tvari

Sastav otpadnih voda varira ovisno o većem broju parametara (vremenu, protoku, proizvodnom procesu i sl.) te su moguće velike razlike u sadržaju organskih i anorganskih tvari. Da bi se fotokataliza mogla koristiti u pročišćavanju otpadnih voda bitna je stabilnost samog procesa neovisno o prisutnosti različitih tvari. Istraživanja su pokazala da tvari u vodi poput kalcija, magnezija, željeza, cinka, bakara, bikarbonata, fosfata, nitrata, sulfata, klorida i otopljene organske tvari mogu negativno utjecati na fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćivača jer se mogu apsorbirati na površinu TiO_2 te time spriječiti daljinu reakciju. Također, prisutnosti ostalih tvari negativno utječe na prodiranje Sunčevog zračenje do fotokatalizatora što negativno utječe na brzinu reakcije [51]. Prisutnost različitih soli kao što su nitrati mogu pozitivno ili negativno utjecati na fotokatalitičku aktivnost tako što uzrokuju nastajanje $OH^{\cdot}$ radikala ili baš suprotno „hvataju“ slobodne radikale te time negativno utječu na razgradnju željene tvari. Hidrogenkarbonati su sveprisutni u prirodnim vodama i ne apsorbiraju Sunčevo zračenje. Njihov negativni učinak na razgradnju mikroonečišćivala može

biti posljedica hvatanja $OH^{\cdot}$ radikala pri čemu nastaju manje reaktivni karbonatni radikali. Kloridi u vodi pokazuju inhibicijsko djelovanje zbog apsorpcije na katalizator i hvatanja H^{+} i $OH^{\cdot}$ radikala. Negativan utjecaj huminskih kiselina koja je također prisutna u otpadnim vodama u najvećoj mjeri biti posljedica apsorpcije na TiO_2 te reakcija s radikalima zbog činjenice da huminske kiseline najviše apsorbiraju UV svjetlost u području oko 250 nm. Prisutnost različitih organskih i anorganskih tvari u otpadnim vodama izravno utječe i na pH vrijednost otpadne vode što je izravno povezano sa učinkovitošću fotokatalitičke razgradnje. Zbog takve povezanosti teško je razdvojiti utjecaj pH vrijednosti i prisutnosti ostalih anorganskih i organskih soli na fotokatalitičku razgradnju [57][58][59].

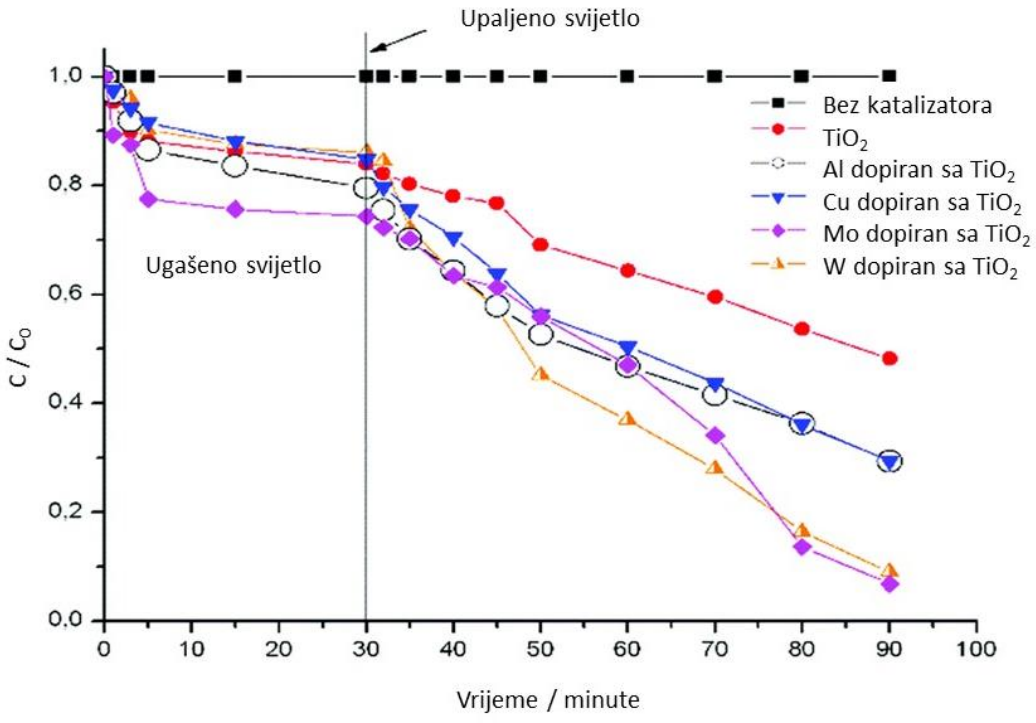
2.8.6 Način primjene fotokatalizatora

Fotokatalizator se može koristit u suspenziji ili imobiliziran na različite nosače. Istraživanja su pokazala da suspendirani fotokatalizator ima veću učinkovitost od imobiliziranog. Bolja učinkovitost se može opisati lakšim kontaktom fotokatalizatora i onečišćujuće tvari. Međutim, trošak koji nastaje zbog uklanjanja katalizatora iz pročišćene vode čini proces nepraktičan kod primjene fotokatalizatora u suspenziji. Imobiliziranim katalizatorom lakše je rukovati, ali vjerojatno će biti skuplji zbog postupka nanošenja i deaktivacije katalizatora. Razlozi za deaktivaciju su stvaranje reakcije produktima koji uzrokuju gubitak aktivnih mjesta na površini i onečišćenje koje mijenja površinu katalizatora blokiranjem pora [51].

2.8.7 Dopiranje fotokatalizatora

Svjetlost koju TiO_2 može iskoristiti je ograničena na UV dijelu Sunčevog spektra te se dopiranje koristi za pojačavanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 na vidljivom dijelu svjetlosti. Dopiranje metalnim ionima i nemetalima može poboljšati apsorpciju elektrona foto pobuđenog vodljivog pojasa površine čime se minimizira rekombinacija nositelja naboja. Fotoaktivnost fotokatalizatora TiO_2 dopiranog metalnim ionima značajno ovisi o prirodi i koncentraciji vezanog iona, načinu pripreme i uvjetima rada [51]. Najviše korišteni su ioni prijelaznih metala.

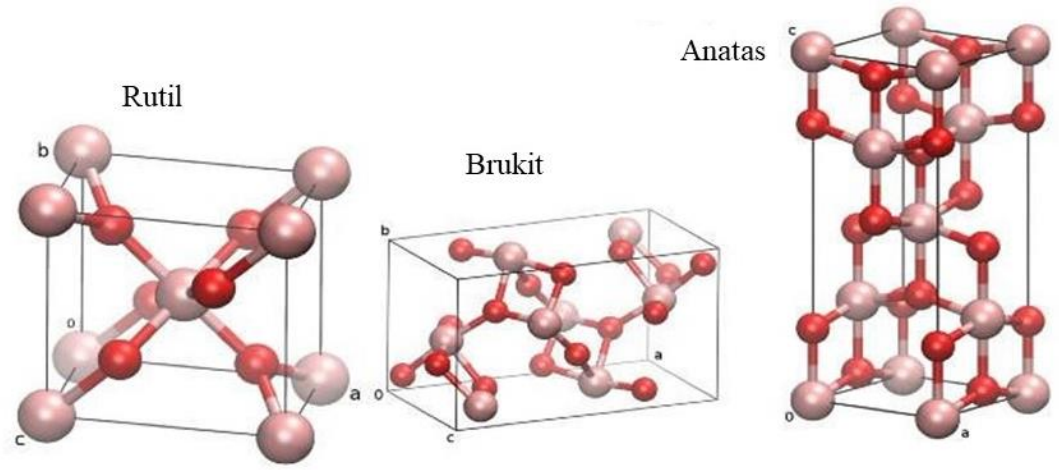
Zanimanje za takve elemente uzrokovano je činjenicom da imaju djelomično ispunjene d-orbitale. Njihova ugradnja u rešetku TiO_2 izaziva stvaranje novih energetskih razina u blizini vodljivog pojasa. Korištenje Cu je pristupačnija i jeftinija metoda od korištenja elemenata kao što su Ag, Au i metali platinske skupine. Povećan je interes i za korištenje trovalentnih metala kao što su Al i Nb. Materijali za dopiranje poboljšavaju električna i optička svojstva TiO_2. Dopiranje Al, Cu, Mo ili W dovodi do smanjenja zabranjenog pojasa TiO_2, što povećava njegovu fotokatalitičku aktivnost pod utjecajem vidljive svijetlosti. Dopiranje s Al^{3+} koji ulazi u kristalnu rešetku TiO_2 dovodi do pojave slobodnih mjesta kisika, što povećava fotokatalitičku aktivnost. Pokazalo se da se nakon dopiranja Cu na površini TiO_2 stvaraju nakupine CuO koje mogu sudjelovati u fotokatalizi. U slučaju korištenja prijelaznih metala Mo i W, ne samo ioni Mo^{6+} i W^{6+} nego i ioni Mo^{4+}, Mo^{5+}, W^{4+}, W^{5}+, kao i ioni Ti^{3+} koji sudjeluju u fotokatalitičkim procesima, mogu biti prisutni na površini TiO_2. Usporedba fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 dopiranog sa Al, Cu, Mo, W i čistog TiO_2 prikazani su na slici 9 [60][61].



Slika 9 Usporedba fotokatalitičkih svojstva nedopiranog i dopiranog TiO_2 katalizatora za razgradnju rodamina B pod zračenjem vidljivim svjetlom tijekom 60 min [60].

2.9 Titan(IV) oksid

Titan(IV) oksid je najčešće korišten bijeli pigment 20. stoljeća [60]. Zbog svojih jakih oksidacijskih sposobnosti razgradnje organskih onečišćivala, superhidrofilnosti, kemijske stabilnosti, dugotrajnosti, netoksičnosti, niske cijeni i svojstva propuštanja svjetlosti najviše je proučavan i koristi se za mnoge primjene [61] poput samočišćenja površina, pročišćavanja vode, pročišćavanja zraka, koristi se kao antikorozivno sredstvo i u fotokatalitičkoj litografiji [62]. TiO_2 se pojavljuje u tri kristalne strukture: anatas, rutil i brukit (slika 10).



Slika 10 Kristalne strukture TiO_2 [63].

Anatasne i rutilne strukture najviše se koriste u praktičnom radu, jer je brukit rjeđi i teže se priprema. Anatas je dominantna struktura pri manjim veličinama čestica (<11 nm) ili nižim temperaturama sinteriranja (<600 °C) dok je rutil dominantan pri većim veličinama čestica (>35 nm) ili višim temperaturama sinteriranja (>600 °C) [64][65][66]. Iako rutil ima nižu energiju zabranjene zone (3,0 eV) od anatasa (3,2 eV), anatas pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u oksidaciji organskih onečišćivala [67]. Energija zabranjene zone od 3,2 eV ograničava primjenu na UV područje elektromagnetskog polja ($\lambda \leq 387{,}5$ nm). Pronalazak TiO_2 koji bi bio aktivan pri vidljivom spektru jedan je od ključnih izazova na polju fotokatalize [49]. Mehanizam razgradnje onečišćivala pomoću TiO_2 je opisan jednadžbama 19 do 23 [68]:

$$TiO_2 + h\nu\ (< 387nm) \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+ \quad (19)$$

$$h_{VB}^+ + P^* \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (20)$$

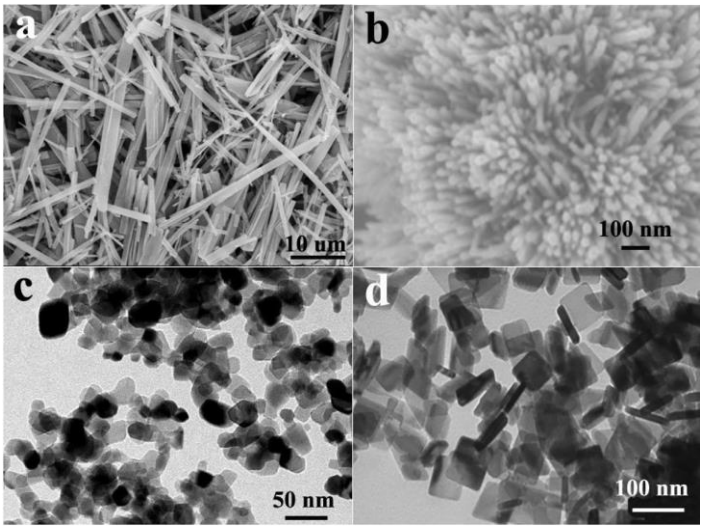
$$H_2O + h_{VB}^+ \rightarrow OH^{\cdot} + H^+ \quad (21)$$

$$OH^{\cdot} + P \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (22)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -} \quad (23)$$

*P – onečišćenje

U fotokatalitičkom procesu koristi se smjesa rutila i anatasa, primjer Evonik Degussa P25, čime se postiže bolja izvedba i učinkovitost TiO_2 zbog smanjenje rekombinacije elektron-šupljina. Jedan od nedostataka, kao što je više puta ukazano, je ograničena primjena UV izvora svjetlosti emisije zračenja ispod 387 nm zbog velike energije zabranjene zone između valentne i vodljive vrpce ($E_g \sim 3{,}2$ eV). Dopiranjem TiO_2 materijala različitim metalima (Ag, Pt, Ni, Fe) i nemetalima (C, N, S, ugljičnim nanocijevima) doskače se problemu rekombinacije elektrona i šupljina tijekom fotokatalitičke reakcije (redukcija Eg) te se olakšava sama izvedba procesa uporabom vidljivog dijela elektromagnetskog spektra zračenja [69][70][71]. Na slici 11 prikazani su razni morfološki oblici TiO_2 snimljeni pretražnim elektronskim mikroskopom (eng. *Scanning Electron Microscop*, SEM)

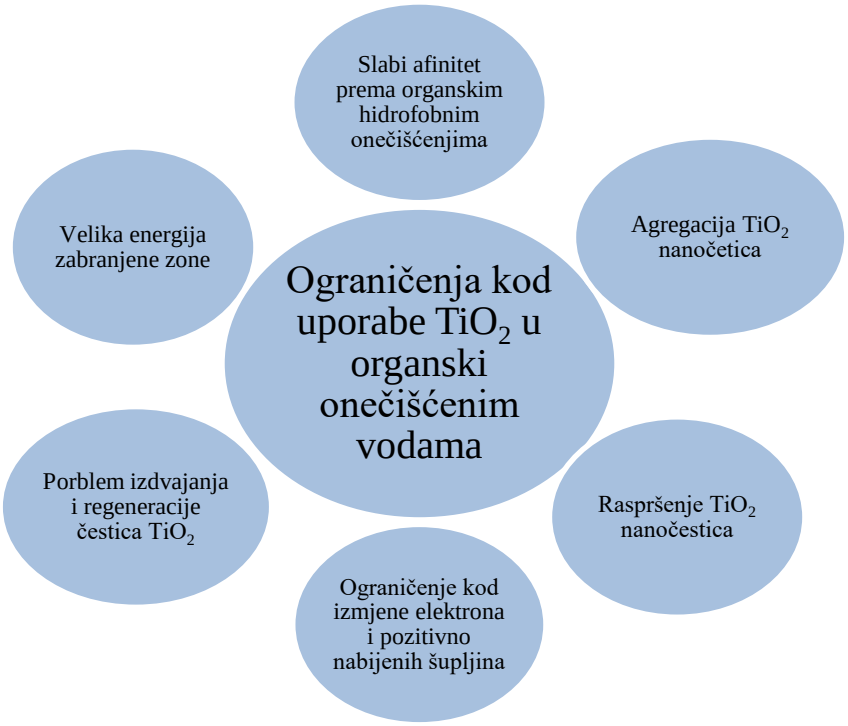


Slika 11 (a) SEM mikrografije TiO_2 nanoštapića; (b) SEM mikrografije TiO_2 nanovrpce; (c) TEM mikrografije TiO_2 Degussa P-25; (d) TEM mikrografije Facettailored-a [31].

2.9.1 Nedostatci kod primjene TiO_2 u razgradnji organskih onečišćujućih tvari u otpadnim vodama

Uporaba TiO_2 u razgradnji organski onečišćenja u otpadnim vodama je najčešće istraživana tema u ovom području. Nedostatci koji se javlja pri uporabi TiO_2 u pročišćavanju ove vrste onečišćenja (slika 12) su:

- Fotokatalitička razgradnja se javlja na površini TiO_2 gdje dolazi do ograničenja u prijenosu elektrona, a parovi pozitivno nabijenih šupljina inhibiraju fotokatalitičku učinkovitost TiO_2.
- Slab afinitet fotokatalizatora prema organskim onečišćivačima (hidrofobnim organskim onečišćivačima) te spora fotokatalitička razgradnja uzrokovane su niskom adsorpcija organskih onečišćivača na površini TiO_2.
- Tijekom fotokatalitičke razgradnje nanočestice TiO_2 mogu doživjeti agregaciju zbog nestabilnost nanočestica što može spriječiti da aktivni centar prima svjetlosno zračenje i posljedično dolazi do usporavanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2.
- Dolazi do raspršenja TiO_2, a kao rezultat nanočestice TiO_2 mogu dovesti do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti.
- Za obradu organskih spojeva u otpadnim vodama, drugi glavni izazov je oporaba čestica TiO_2 iz pročišćene vode. Prethodna istraživanja su pokazala da je nanoprah TiO_2 dobro raspršen u suspenziji učinkovitiji od imobiliziranog TiO_2. Međutim praktičan problem koji se odnosi na aplikacije je obnavljanje čestica iz suspenzije.
- Energija valentnog pojasa početnog TiO_2 fotokatalizatora. TiO_2 ima visoku energiju zabranjene zone što mu ograničava uporabu kod Sunčevog zračenja te se zbog toga smatra manje energetski učinkovitim od standardno hetero strukturiranog fotokatalizatora. Provode se daljnja istraživanje o poboljšanju fizikalnih i kemijskih svojstava fotokatalizatora kako bi se poboljšala aktivnost TiO_2 kod primjene vidljivog odnosno Sunčevog zračenja. Veličina čestica TiO_2, tip sredstva za dopiranje i njegovu koncentraciju potrebno je modificirati kako bi se iskoristila valna duljina do vidljivog svjetla kao i povećanje afiniteta prema organskim spojevima.



Slika 12 Ograničenja fotokatalizatora na bazi TiO_2 na razgradnju organskih spojeva u otpadnoj vodi [31].

2.10 Ugljične nanocijevi

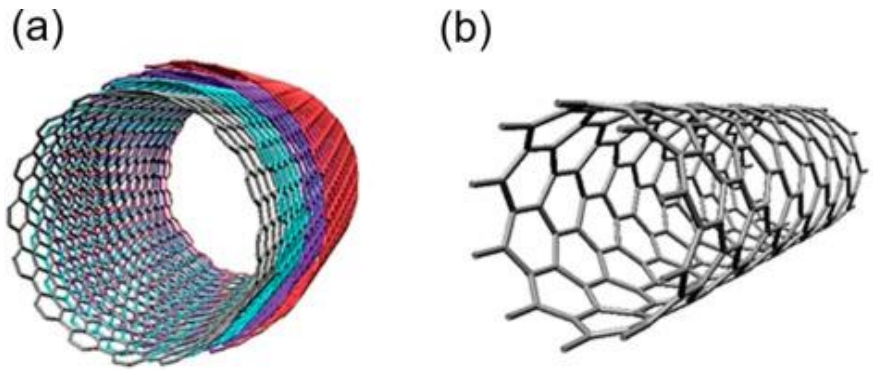
Ugljične nanocijevi (CNT, eng. *Carbon Nanotubes*) su strukture koje privlače poseban interes zbog svojih jedinstvenih svojstava, poput visoke mehaničke otpornosti i izuzetne toplinske stabilnosti u uvjetima oksidacijske atmosfere. Svojstva CNT-a ovise o tehnici dobivanja, a postoje: pomoću električnog luka, taloženjem iz kemijskih para i laserskom ablacijom.

Najstarija i najkorištenija metoda dobivanja CNT-a je pomoću električnog luka, a CNT-i dobiveni ovom tehnikom su kratke cijevi sa relativno velikom količinom nečistoća.

Uporaba laserske vaporizacije ili laserske ablacije je novija tehnika dobivanja CNT-a te se ovom metodom dobivaju jednoslojne ugljične nanocijevi iz grafita koji ne mora biti potpuno čist (SWCNT, eng. *Singe Wall Carbon Nanotubes*), dok je dobivanje višeslojne ugljične nanocijevi (MWCNT, eng. *Multi Wall Carbon Nanotubes*) zabilježena kada se koristi čisti grafit [72] .

Taloženje iz kemijskih para je metoda u kojoj se prijelazni metal (željezo, nikal ili kobalt) koristi za snižavanje temperature potrebne za krekiranje plinovitih ugljikovodika. Očišćeni supstrat obložen je metalom za koji se pokazalo da djeluje kao katalizator rasta CNT. Koristeći različite metode taloženja (isparavanje, prskanje) obloženi uzorci se stavljaju na grijaću ploču u središtu reaktora koji se zatim pumpa do niskog baznog tlaka kako bi se otklonili atmosferski plinovi. Zatim se supstrat zagrijava na temperaturu za proizvodnju ugljičnih nanocijevi 450 do 700 °C [73]. Metoda taloženja iz kemijskih para ima nekoliko prednosti u odnosu na prethodne: relativno jednostavna i fleksibilna metoda jer se mogu koristiti različite kombinacije ovisno o potrebama, sirovine za proizvodnju su lako dostupne i uporabom ove metode može se nanositi na gotovo svim površinama [72].

Idealni CNT-ovi izrađen su od jedne SWCNT ili više grafenskih ploča MWCNT s heksagonalnim oblikom sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma (slika 13) [74].



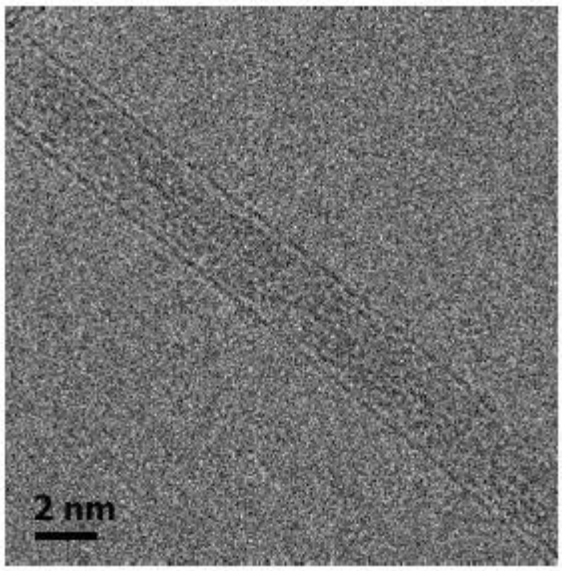
Slika 13 Ugljične nanocijevi: a) višeslojne ugljične nanocijevi, b) jednoslojne ugljične nanocijevi [75].

Ovisno o načinu namotavanja slojeva grafena, CNT-ovi imaju metalna ili poluvodička svojstva. Brojna istraživanja su usmjerena na njihovu upotrebu kao potporni materijal u katalizi u reakcijama hidrogeniranja, razgradnji ugljikovodika ili razvoju elektrokatalizatora gorivih ćelija. Ispitano je nekoliko primjena koje obuhvaćaju širok raspon potencijalnih produkata, od vodljivih kompozita visoke čvrstoće, elektroda od litij-ionskih baterija do akumuliranja energije i senzora. No nekoliko svojstava koja su proučavana za CNT-ove ovisi uglavnom o njihovom promjeru i kiralnosti, a također jako utječe i prisutnost oštećenja u heksagonskoj strukturi gdje umjesto na njih nailazimo pentagone, heptagone i praznine. Potencijalne primjene za

poboljšavanje svojstva provedene su modifikacijom površine CNT-a. Ovisno o potrebnoj primjeni CNT-a, kemijskih elementi i spojevi poput alkalnih metala, salenskih komplekasa, amina mogu se vezati na površinu CNT-a te formirati kompozite. Formirani polianilni kompoziti sadrže nanočestice nitrate i skupine koje sadrže sumpor što poboljšava katalitičku učinkovitosti CNT-a za oksidaciju organskih onečišćivača. Unatoč tome, budući da se CNT-ovi smatraju gotovo inertnim supstratima prethodno se podvrgavaju oksidacijskim tretmanima te se ovisno o uvjetima i korištenim oksidansima mogu dobiti modifikacije površine. Unatoč značajnom napretku u pročišćavanju CNT-a, kontrolirana funkcionalizacija njihove hidrofobne i kemijski inertne površine ostaje glavni izazov za praktično korištenje CNT-a. Da bi se postiglo učinkovito međudjelovanje između TiO_2 i CNT-a, potrebna je modifikacija površinske ugljične faze. To se obično postiže kemijskom obradom, često korištenjem nitratne kiseline (HNO_3), što rezultira uvođenjem karboksilne i fenolne funkcionalne skupine za koje se vjeruje da sudjeluju u kovalentnom vezanju s TiO_2 [74][75].

2.10.1 Jednoslojne ugljične nanocijevi

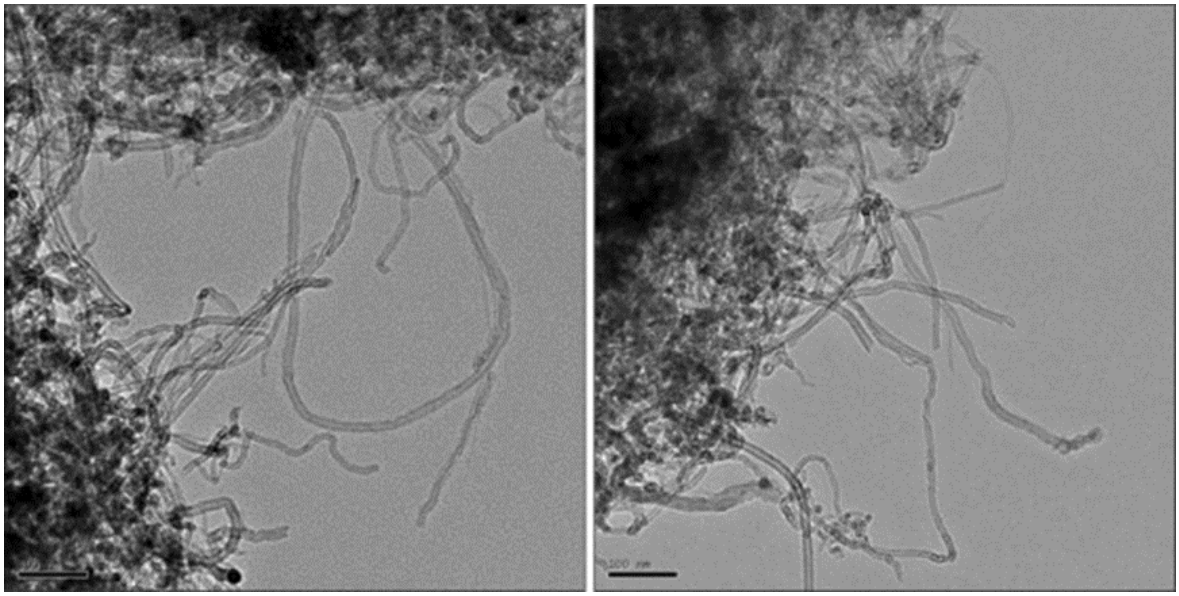
Od svojeg otkrića 1990. godine jednoslojne nanocijevi SWCNT (slika 14) privukle su veliku pažnju zbog svojih specifičnih fizikalnih, mehaničkih i kemijskih svojstva. Zbog tih svojstava očekivala se široka primjena SWCNT, ali do sad ta očekivanja nisu ispunjena. Da bih se mogle koristiti za specifične namjene potrebne su SWCNT visoke čistoće te su do sada razvijene različite metode pročišćavanja: kiselinska oksidacija, oksidacija pomoću plina, filtracija i kromatografija [76]. SWCNT su najpoznatiji predstavnici jednodimenzijskih tvari, imaju promjer od 1 do 3 nm, poluvodička svojstva, visoku pokretljivost, visoku sposobnost prijenosa struje te dobra toplinska i mehanička svojstva [77].



Slika 14 SWCNT snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) [78].

2.10.2 Višeslojne ugljične nanocijevi

U ovom radu za poboljšanje fotokatalitičkih svojstva korištene su višeslojne ugljične nanocijevi MWCNT. Višeslojne ugljične nanocijevi se mogu predočiti kao više slojeva jednoslojnih ugljičnih nanocijevi (slika 15) te se bitno razlikuju od jednoslojnih ugljičnih nanocijevi. MWCNT imaju izvrsna vlačnu čvrstoću i toplinsku stabilnost te se mogu funkcionilizirati kako bi se dobila specifična svojstva [79]. MWCNT mogu se opisati kao izduženi cilindrični oblici izgrađeni od sp^2 ugljikovih atoma. Promjer MWCNT može biti 3 do 30 nm, a duljina može biti i do nekoliko centimetara. Dobivaju se nekom od tehnika opisanoj u poglavlju 2.10. [80].



Slika 15 MWCNT snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) [81].

Kvaliteta sintetiziranih MWCNT

Suvremenim metodama pripreme ne mogu se proizvesti čiste MWCNT u velikim količinama. Kemijski čiste podrazumijeva da se u svakom nasumičnom uzorku dobije potpuno isti sastav te iste značajke i iste molekule kao bilo koji uzorak. Razlozi takvoj kemijskoj heterogenosti su razlike zbog [80] :

- nejednake kiralnosti,
- različite duljine, promjera i broja stjenki MWCNT-a,
- različitih defekata i otvorenih krajeva na stjenkama i
- prisutnosti različitih onečišćivala koja su prisutna u ugljiku (različiti ugljikovodici).

Pročišćavanje MWCNT

Pročišćavanje MWCNT razvijeno je paralelno s njihovim pronalaskom i istraživanjem. Postupkom oksidacije u tekućoj fazi te ispiranje kiselinom je jedna od učinkovitih metoda u kojima stjenke MWCNT-a ostaju netaknute. Za proizvodnju MWCNT-a katalitičkom razgradnjom ugljikovodika koriste se različiti katalizatori kao što su željezo, kobalt i nikal ili njihovi spojevi. Metalni ioni mogu se ukloniti pomoću kiselina kao što je flurovodična kiselina.

U slučaju kad se metalni ioni inkapsuliraju unutar stjenki MWCNT-a potrebno je provesti otvaranje krajeva cijevi, a zatim ispiranje i oksidaciju MWCNT-a [80].

Uklanjanje amorfnog ugljika može se provesti kemijskim ili fizikalnim metodama. Kemijskim metodama dobivaju se veće čistoće materijala, ali se početni uzorak nepovratno mijenja. Kako bi se amorfni ugljik uklonio bez uporabe katalizatora on se može oksidirati ili reducirati. Redukcija se izvodi u atmosferi vodika na povišenoj temperaturi iznad 800 °C dok se oksidacija može provoditi u tekućoj ili plinovitoj fazi. U plinovitoj fazi se provodi u struji zraka na 500 °C te se takvim postupkom dobivaju MWCNT 95 % čistoće. Umjesto zraka se može koristiti struja kisika ili ozona. Ako se oksidacija provodi u tekućoj fazi koristi se sulfatna kiselina ili kalijev permanganat. U istraživanjima se koriste i druge kiseline. Nadalje, MWCNT se mogu pročistit vodikovom plazmom gdje se uklanjaju metalni ioni i amorfni ugljik te pomoću kromatografije gdje se osim uklanjanja metalnih iona i amorfnog ugljika, ugljične cijevi mogu razdvojiti po veličini [80].

Funkcijonalizacija MWCNT-a

Ugljikove nanocijevi s jednim ili više slojeva pokazuju slična svojstva. Nanocijevi s više slojeva zbog većeg vanjskog promjera i veće zakrivljenosti pokazuju nešto manju fotoaktivnost. MWCNT pokazuju visoki afinitet prema dugolančanim organskim molekulama. Vezanje takvih molekula poveća fotoaktivnost MWCNT-a te se funkcionalizacijom MWCNT-a može povećati njegova fotoaktivnost i primjenjivost [80].

Mehanička svojstva MWCNT-a

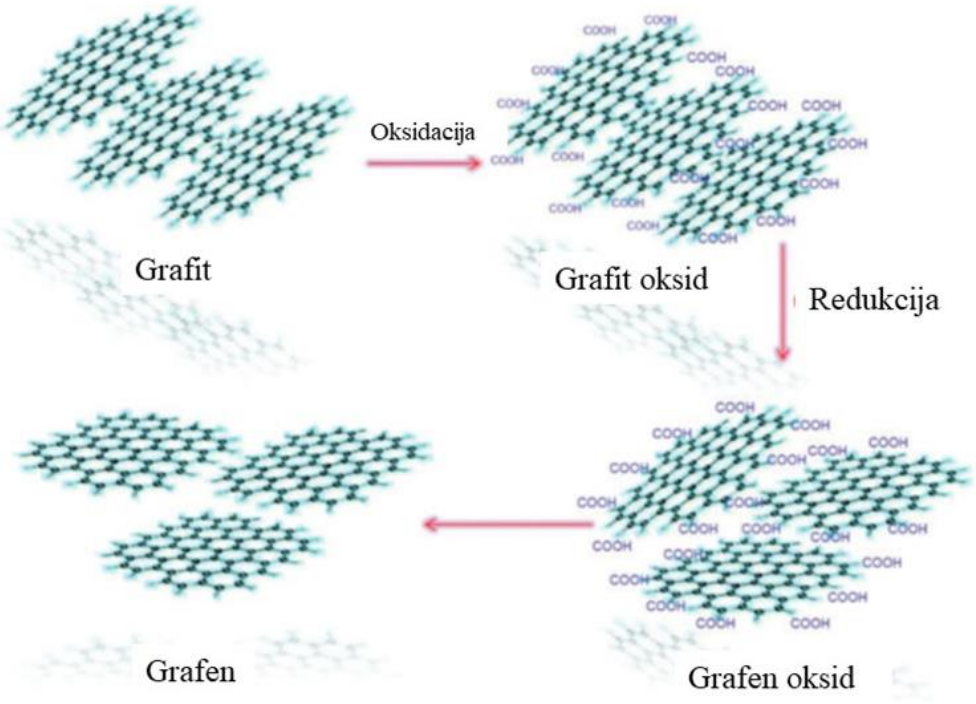
MWCNT ima iznimna mehanička svojstva s Youngovim modulom u području TPa i vlačne čvrstoće od 60 GPa. Mehanička svojstva se razlikuju ovisno o području mjerenja na samoj ugljičnoj cijevi. Deformacije između slojeva smanjuju čvrstoću pojedinačnih slojeva ali pozitivno utječu na prijenos opterećenja između slojeva [80].

2.11 Grafen

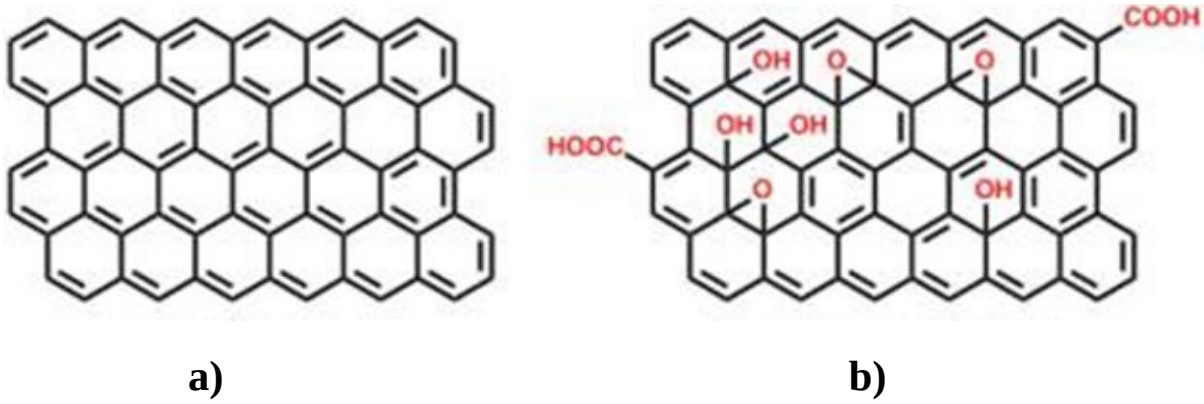
Naziv grafen se pojavio 1986. godine i definira jedan atomski sloj grafita. Od njegovog otkrića grafen je postao jedan od najistraživijih ugljičnih nanomaterijala. To je dvodimenzionalan jednoslojan sp^2 sloj od ugljikovih atoma u šesterokutnu sabijenu saću poput kristalne rešetke vrlo velike specifične površine od 2,63 m^2 / g. Jake kemijske veze između atoma ugljika daju mu termodinamičku stabilnost što mu osigurava mehaničku i kemijsku postojanost. Grafen je vrlo istraživan zbog svoje velike specifične površine, visoke toplinske vodljivosti, biokompatibilnosti, dobrih optičkih svojstava, električne vodljivosti, kemijske i elektrokemijske stabilnosti [82] [83]. Velika pokretljivost elektrona u grafenu čine ga idealnim materijalom za primjenu u poluvodičkim uređajima koji zahtijevaju visoku brzinu odaziva. Visoka vodljivost s visokom optičkom prozirnošću ima dobra svojstva u primjeni za fotoničke uređaje. Osim toga grafen pokazuje dobra svojstva za primjenu u antikorozivnim premazima i bojama, senzorima, elektroničkim zaslonima, solarnim panelima te u medicini kao nosač lijekova [84].

2.11.1 Grafen oksid

Grafen oksid (GO) se dobiva oksidacijom grafita vrlo visoke čistoće (slika 16). Svojstva grafen oksida se uvelike razlikuju od svojstava grafena zbog oksidacijskih skupina [85] (slika 17). GO ima sličnu heksagonsku strukturu ugljika kao i grafen ali sadrži i dodatne skupine kao što je hidroksilna (-OH), alkoksi (C-O-C), karbonilna (C=O) i karboksilna (-COOH) te druge funkcionalne skupine na osnovi kisika. Proces dobivanja GO je jednostavniji od grafena. Kod GO je moguća površinska funkcijonalizacija s čime se mogu dobiti drugačija svojstva što povećava mogućnost uporabe u nanokompozitima. Postoji niz metoda kojima se GO može smanjiti broj kisikovih skupina kako bi imao što sličnija svojstva čistom grafenu [86].



Slika 16 Dobivanje grafen oksida [87].



Slika 17 Usporedba grafena a) i grafen oksida b) [88].

Metode sinteze grafen oksida

Sinteza grafenova oksida podijeljena je u dvije kategorije: metoda odozdo prema gore (eng. *bottom-up method*) i metoda odozgo prema dolje (engl. *top-down method*). U metodi

odozgo prema dolje veće strukture smanjuju se na nano veličine dok zadržavaju svoja izvorna svojstva bez kontrole na atomskoj razini. U metodi odozdo prema gore materijali su pripravljeni od atomskih ili molekularnih komponenti te se koriste jednostavne molekule ugljika za pripravu grafena. Budući da se grafen može izgraditi od manjih prekursora ugljika, ova metoda može omogućiti atomski preciznu kontrolu sinteze grafenskih nanoslojeva. Nedostaci odozdo prema gore metode uključuju veće troškove, malo iskorištenje reakcije, dugotrajnost procesa i poteškoće sa skalabilnošću metode u usporedbi s metodom odozgo prema dolje. Prednosti metode odozgo prema dolje su mogućnost skalabilnosti, bez zahtjeva za supstratom te isplativost i visoka ponovljivost. Međutim, nemoguće je predvidjeti preciznu strukturu grafena. Najpoznatiji pristupi priprave grafena koristeći metodu odozgo prema dolje su kemijska i mehanička eksfolijacija, dok pristupi odozdo prema gore metode su kemijsko taloženje iz plinovite faze. Zbog navedenih nedostataka metode odozdo prema gore za sintezu derivata grafena kod upotrebe u nanokompozitnim materijalima koristi se odozgo prema dolje metoda. Glavni materijal koji se koristi kao prekursor su pahuljice prirodnog grafita s različitom veličinom čestica [82] [86] [72][89].

Mehanička svojstva grafen oksida

Grafen oksid ima lomnu čvrstoću od 42 Nm^{-1}, Youngov modul od 1,0 TPa i vlačnu čvrstoća od 130,5 GPa. Lomna žilavost grafen oksida je niska 4,0 ± 0,6 $MPam^{1/2}$, što potvrđuje mali lom grafenskih ploča. U pokušaju da se postignu što bolja mehanička svojstva proizvode se mješavine GO i reduciranog GO. Grafen oksid pokazuje veliki potencijal u primjeni kao punilo kod pripreme polimernih materijala jer povećava vlačnu čvrstoću [86].

Električna svojstva

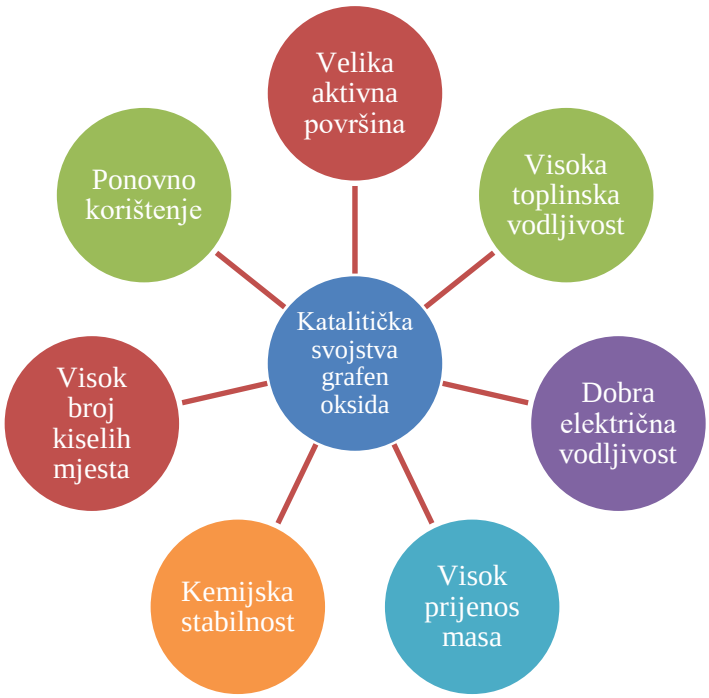
Električna svojstva grafen oksida ovise o broju kisikovih atoma. Istraživanja su pokazala da reducirani grafen oksid ima bolja električna svojstva od grafen oksida, ali oba imaju slabija električna svojstva od višeslojnih ugljičnih nanocijevi (tablica 4). Dobra električna svojstva grafen oksida izravno ovise o količini kisikovih atoma [90]. Grafen oksid pozitivno utječe na poboljšavanje električne vodljivost polimera [86].

Tablica 4 Usporedba otpora i električne vodljivosti grafen oksida, reduciranog grafen oksida i višeslojnih ugljičnih nanocijevi [90][91].

	Otpor [Ω]	**Vodljivost [S/cm]**
Grafen oksid	$14,5 \times 10^{6}$	$4,57 \times 10^{-8}$
Reducirani grafen oksid	$15,82 \times 10^{3}$	$4,21 \times 10^{-5}$
Višeslojne ugljične nanocijevi	5×10^{-7}	10^{3} to 10^{5}

Katalitička svojstva

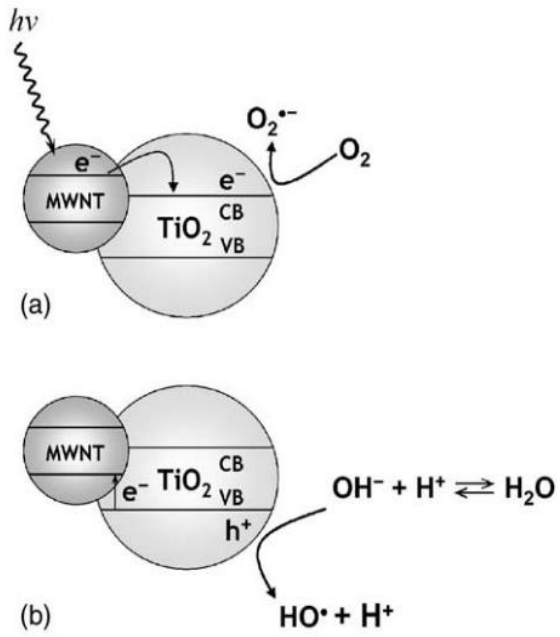
Istraživanje grafen oksida je usmjereno u njegovoj primjeni kao katalizatora u kemijskim i fotokatalitičkim procesima. Do sada korišteni katalizatori imaju određene nedostatke kao što je teško izdvajanje iz reakcijske smjese ili mala aktivna površina. Osim procesno boljih katalizatora, traži se i da budu ekološki prihvatljivi. Katalitička svojstva grafen oksida prikazana su na slici 18 [92].



Slika 18 Katalitička svojstva grafen oksida [92].

2.12 Dopiranje titan(IV) oksida s višeslojnim ugljičnim nanocijevim ili grafen oksidom

Uporaba ugljičnih nanocijevi (CNT) u svrhu poboljšavanja fotokatalitičke aktivnost TiO_2 privukla je velik interes kod znanstvenika. Poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti očekuje se radi velike površine CNT-a te električne vodljivosti što olakšava izmjenu elektrona. Ograničenje uporabe ovakve vrste kompozita je slaba disperzija TiO_2 na CNT-ima što se može poboljšati pomoću otapala [93]. Kompozit TiO_2 / CNT koristi prednosti CNT-a da apsorbiraju vidljivu svjetlost što pokreće reakcijski mehanizam te dovodi do stvaranja reaktivnih vrsta oksidansa. Apsorpcija svjetlosti raste s količinom CNT-a u odgovarajućem kompozitu. Dva mehanizma za koje se vjeruje da djeluju u osjetljivoj fotoreakciji s kompozitom TiO_2 / CNT kompozitima djelomično su prikazani na slici 19 [74].



Slika 19 a) MWCNT djeluje kao fotosenzibilator u kompozitu MWCNT / TiO_2, b) povratni prijenos elektrona na MWCNT te nastajanje rupe u valentnom pojasu TiO_2 [94].

S obzirom na poluvodička svojstva CNT, one mogu apsorbirati zračenje i prenijeti fotoinducirani elektron (e−) u vodljivi pojas TiO_2 (jednadžba 24). Istovremeno se može formirati pozitivno nabijena rupa (h^+), odnosno dolazi do rekombinacije, prijelaza elektrona iz valentnog pojasa TiO_2 u CNT (jednadžba 26). CNT može osigurati prijelaz elektrona u vodljivu

vrpcu TiO_2 pod zračenjem vidljivim dijelom svjetlosti i izaziva stvaranje vrlo reaktivnih radikala superoksidni radikalni ion $O_2^{\cdot -}$, (jednadžba 25) i hidroksilni radikal $OH^{\cdot}$ (jednadžba 27), koji su odgovorni za razgradnju organskog spoja [94].

$$CNT - T\,iO_2 + hv \rightarrow CNT^+ - TiO_2^- \quad (24)$$

$$CNT^+ - TiO_2^- + O_2 \rightarrow CNT^+ - TiO_2 + O_2^{\cdot -} \quad (25)$$

$$CNT^+ - TiO_2 \rightarrow CNT - TiO_2^+ \quad (26)$$

$$CNT - TiO_2^+ + (H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-) \rightarrow CNT - TiO_2 + H^+ + HO^{\cdot} \quad (27)$$

Nadalje, CNT ima veliki kapacitet skladištenja elektrona (1 elektron na 32 atoma ugljika) što pozitivno utječe na skladištenje elektrona koji su pobuđeni Sunčevim zračenjem odnosno fotonima. Istraživanja se temelje na dva različita objašnjenja kako CNT utječu na poboljšavanje fotokatalitičkih svojstava. Prvo objašnjenje je da foton visoke energije pobuđuje elektron iz valentnog u vodljivi pojas. Foto pobuđeni elektron prelazi u CNT, a u TiO_2 ostaju pozitivno nabijene rupe koje sudjeluju u redoks reakcijama. Međutim kompozit TiO_2 / CNT pokazao se kao mnogo složeniji. Veza ugljik-kisik-titan produljuje apsorpciju svijetlosti na veće valne duljine što potencijalno pozitivno djeluje na fotoaktivaciju TiO_2. Druga dobrobit je električna konfiguracija CNT-a koja pozitivno utječe na izmjenu elektrona i tako ubrzava proces fotoaktivacije [95].

Kompozit Grafen-TiO_2 poluvodiči imaju veliki potencijal kao fotokatalitički materijal jer grafen ima visoku elektronsku vodljivost, veliku površinu i veliku mogućnost funkcijonalizacije. Zbog toga derivati grafena mogu poboljšati fotokatalitička svojstva TiO_2 na nekoliko načina: (a) grafen poboljšava adsorpciju onečišćujućih tvari i drži ih blizu površine TiO_2; (b) usporava rekombinacije elektron-rupa; (c) poboljšava apsorpciju vidljive svijetlosti zbog sužavanja energija zabranjenog pojasa, kao rezultat stvaranja Ti-O-C ili Ti-C veza [96].

2.13 Imobilizacija fotokatalizatora

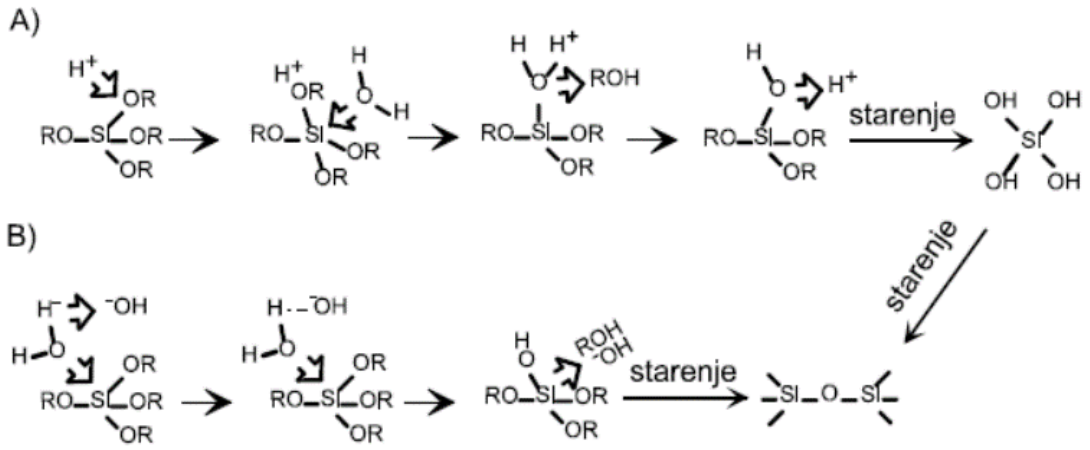
U procesu pročišćavanja voda koriste se dvije metode primjene. Prva metoda je dodavanja (u ovom slučaju) praha TiO_2 u onečišćenu vodu kao suspendirani fotokatalizator, a

druga metoda je imobilizacija istog na čvrsti nosač. Uporaba fotokatalizatora u obliku suspenzije pokazuje bolje rezultate zbog veće dodirne površine, količine fotokatalizatora i ravnomjerne raspodijele po suspenziji. Kao što je već navedeno, veliki nedostatak je spor i skup proces odvajanja fotokatalizatora iz suspenzije. Radi uštede vremena i financija razvijaju se reaktori sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Mogu se primijeniti različite metode imobilizacije fotokatalizatora na nosač: sol-gel postupak, toplinsko raspršivanje, kemijsko taloženje i elektrokemijske metode [97]. Zbog jednostavnosti i financijske isplativosti jedna od korištenijih metoda imobilizacije je sol-gel.

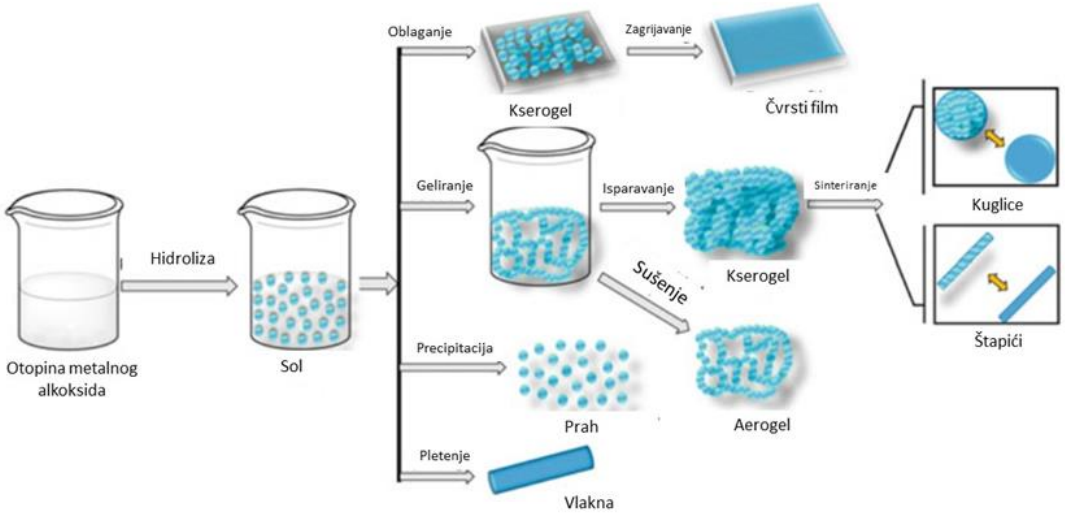
Imobilizacija TiO_2 se može provesti na različite nosače koji sa svojim fizikalnim svojstvima mogu utjecati na sam proces fotokatalize. Nosači fotokatalizatora mogu biti: perlit, staklene ploče, čelična vlakna [98], staklene kuglice [99], različite vrste polimera [100], pamuk [101], ugljična vlakna [102] itd. Vrsta nosača ovisi o primjeni i vrsti reaktora. U ovom radu kao nosač korištena je mrežica od staklenih vlakana. Mrežica od staklenih vlakana je korištena radi velike površine, svojstva propuštanja svijetlosti, kemijske stabilnosti i dobrih mehaničkih svojstva (savitljivost) [103] [104].

2.14 Sol-gel postupak

Koriste se različite metode nanošenja TiO_2 filmova na različitim površinama. Neki od postupaka su: hidrotermalni, raspršivanje pomoću frekvencija i sol-gel. Sol-gel postupak se pokazala kao vrlo obećavajuća tehnika stvaranja tankih filmova na velikim površinama. Karakteristična je po svojoj niskoj cijeni, jednostavnosti i uporabi organskih ili anorganskih prekursora. Sol-gel postupak omogućava stvaranje višeslojnih prozirnih slojeva na različitim površinama kao što je staklo [105]. Od početka primjene sol-gel postupka korišten je tetraetoksisilan (TEOS) kao glavnu tvar za formiranje mreža, odnosno vezivo drugih tvari na površinu. TEOS omogućava stvaranje čvrste veze uz mogućnost izmjena promjenom pH vrijednosti (slika 20), temperature ili dodavanjem aditiva [106]. Detaljan prikaz sol-gel postupka prikazan je na slici 21.



Slika 20 Sol-gel postupak a) u kiselom b) u lužnatom mediju [105].



Slika 21 Shematski prikaz sol gel procesa [107].

Kemijske reakcije tijekom sol-gel reakcije mogu se prikazati jednadžbama od 28 do 30. U reakcijama na bazi alkoksida, reakcije hidrolize Si-OR prethode reakcijama kondenzacije da bi se stvorile Si-OH grupe. Kondenzacija (stvaranje Si-O-Si veze) se odvija uklanjanjem alkohola ili u većini slučajeva vode [108].

$$\equiv Si - OR + H_2O \rightarrow \equiv Si - OH + ROH\ (hidroliza) \quad (28)$$

$$\equiv Si - OH + \equiv Si - OR \rightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + ROH\ (kondenzacija) \quad (29)$$

$$\equiv Si - OH + \equiv Si - OH \rightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O\ (kondenzacija) \quad (30)$$

Najvažnije razlike između dva tipa prekursora (silikat ili alkoksid) su sljedeće:

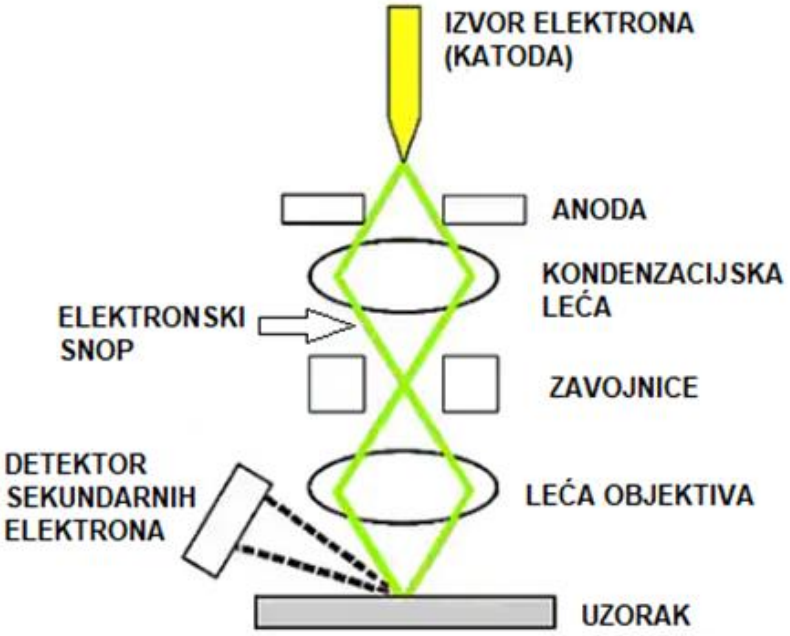
- Geliranje se u vodenim silikatnim sustavima pokreće promjenom pH vrijednosti, te u alkoksidu prekursorski sustavi dodatkom vode (reakcije hidrolize za stvaranje Si-OH skupine).
- Mješavina $Si(OR)_4$ u vodi i alkoholu reagirala bi vrlo sporo. Stoga je kisela ili bazna kataliza neophodna za početak hidrolize i kondenzacije reakcije alkoksisilana.
- Otapalo u reakcijama na bazi otopine silikata je uvijek voda, dok se alkoksid koristi u čistom ili razrijeđenom organskom otapalu. Budući da se mnogi alkoksisilani ne miješaju s vodom, za homogenizaciju se često koriste alkoholi. Reakcijsku smjesu čini uglavnom isti alkohol koji stvara reakcije hidrolize kako bi se izbjegle reakcije izmjene alkohola. Sustavi na bazi alkoksida su složeniji jer više parametara utječe na sol-gel reakcije što daje više mogućnosti kontrole tekstura i svojstva dobivenih materijala [108].

2.15 Metode karakterizacije pripremljenih fotokatalizatora

2.15.1 Pretražna elektronska mikroskopija

Prvi pisani zapis o uporabi elektronske mikroskopije datira iz 1935. godine kad ju koristio njemački fizičar Max Kroll. Prvi komercijalni mikroskopi počeli su se proizvoditi 1962. godine. Pretražni elektronski mikroskop daje podatke o topografiji, morfologiji i sastavu uzorka. Uski snop elektrona dolazi u interakciju s površinom uzorka te se javljaju različiti signali koji daju informacije o istraživanom uzorku. Razlikuju se sekundarni elektroni, elastično raspršeni primarni elektroni, Augerovi elektroni, karakteristične X-zrake, katodoluminiscencije ili inducirane struje ovisno o načinu rada u vakuumu od 10^{-2} do 10^{-8} Pa. Elektroni se pomoću

elektromagnetskih leća (slika 22) usmjeravaju u uzorak i ovisno o naponu prodiru u sam uzorak od nekoliko nm do nekoliko µm. Upadni elektroni se vraćaju natrag kao primarni ili sekundarni raspršeni elektroni. Sekundarno raspršeni elektroni koriste se za dobivanje slike dok primarno raspršeni za određivanje kemijskog sastava [109].



Slika 22 Shematski prikaz principa rada pretražnog elektronskog mikroskopa [110].

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa može se opisati kroz slijedeće točke [111]:

- Za analizu se koristi snop elektrona iz toplinskog izvora (koji imaju visoku energiju) u raspon između 100 - 30 000 eV.
- Snop elektrona koji nastaje je prevelik za stvaranje oštre slike, stoga je uređaj opremljen lećama za komprimiranje i usmjeravanje (fokusiranje) elektrona na uzorak. Veličina točke snopa elektrona je manja od 10 nm i prodire do dubine od 1 µm kako bi stvorila signali koji se koriste za stvaranje slike.
- Slika uzorka nastaje točku po točku ovisno o kretanju zavojnice za skeniranje, koje uzrokuju pomicanje elektronske zrake na diskretna mjesta u obliku ravne linije sve dok se na površini uzorka ne dobije pravokutni raster. Cijeli proces ovisi o potrebnom povećanju. U slučaju kada operater zahtijeva veće povećanje slike, zavojnica skenira manje područje.

- Elektronski detektor služi za otkrivanje emitiranih elektrona (signala) iz skeniranog uzorka. U odsutnost detektora svaki signal generiran zbog interakcije između elektronskog snopa i površine uzorka može sam generirati sliku. Sekundarni elektroni (SE) i povratno raspršeni elektroni (eng. *backscattered electrons*, BSE) koriste se u izradi slika / mikrografija. Kada je pozitivni napon usmjeren na zaslon kolektora, prikupljat će se i SE i BSE. Međutim, u slučaju negativnog rezultata prikupljat će se samo BSE napon doveden na zaslon kolektora.
- Signali se zatim prikazuju na ekranu za gledanje i operater će kontrolirati svjetlinu i intenzitet dok se ne dobije jasna slika. Jačina napona elektrona ima utjecaj na navedene detalje. Skenirana slika bit će bogata informacijama o površini uzorka ako se manje koriste niski naponi ubrzanja elektrona (5 kV). Visoki naponi ubrzanja elektrona koji se kreću između 15 - 30 kV prodiru ispod površine uzorka i stvaraju reflektirani signal od površine koji će dati detalje o unutrašnjosti uzorka.
- Djelomično dobivena trodimenzionalna slika ovisi o vizualizaciji topografije uzorka u smislu oblika, veličine i teksture površine što ovisi o broju BSE i SE.

2.15.2 Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija

Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (engl. *Energy Dispersive X-ray Analysis*, EDS) je analitička tehnika koja se koristi za elementarnu analizu ili određivanje kemijskog sastava uzorka na vrlo maloj površini uzorka ispitivanog materijala. Atomi na površini su pobuđeni snopom elektrona te emitiraju specifične valne duljine X-zraka koje su karakteristične za atomsku strukturu elemenata. Detektor disperzije energije može analizirati te emisije X-zraka [112].

2.15.3 UV – Vis mjerenje energije zabranjene zone

UV-Vis spektrometrijskom apsorpcijom se mjere valne duljine svjetlosti. Spektar koji se dobije analizom pruža informacije o električnim prijelazima koji se javljaju u materijalu. Beer-Lambertov zakon kaže da prijenos, tj. propuštena svjetlost (I_T) preko intenziteta upada (I_0), ovisi o duljini putanje svjetlost kroz uzorak (l), presjeku (σ) uzorka te razlici između početnog stanja (N_l) i konačnog stanja (N_2). Beer-Lambertov zakon može se prikazati jednadžbom 31 [113]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \exp(-\sigma(N_1 - N_2)l) \qquad (31)$$

Za poluvodiče UV-Vis spektrometrija nudi prikladnu metodu za procjenu optički zabranjene zone, budući da se ispituje elektronski prijelaze između valentne zone i vodljive zone. Optički zabranjena zona nije nužno jednaka električnoj zabranjenoj zoni koja se definira kao razlika energije između valentnog pojasa minimum (VBM) i maksimum vodljivog pojasa (CBM) međutim često je aproksimirana kao takva jer postoji nekoliko prikladnih metoda za mjerenje elektronički zabranjene zone. Apsorpcija UV-Vis svjetlosti proizlazi iz prijenosa elektrona od valentnog pojasa do vodljivog pojasa. Energetski razmak definiran je udaljenošću između valentnog i vodljivog pojasa koji se može mijenjati ovisno o sredstvu koje se koristi za dopiranje TiO_2 [114].

2.15.4 Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom

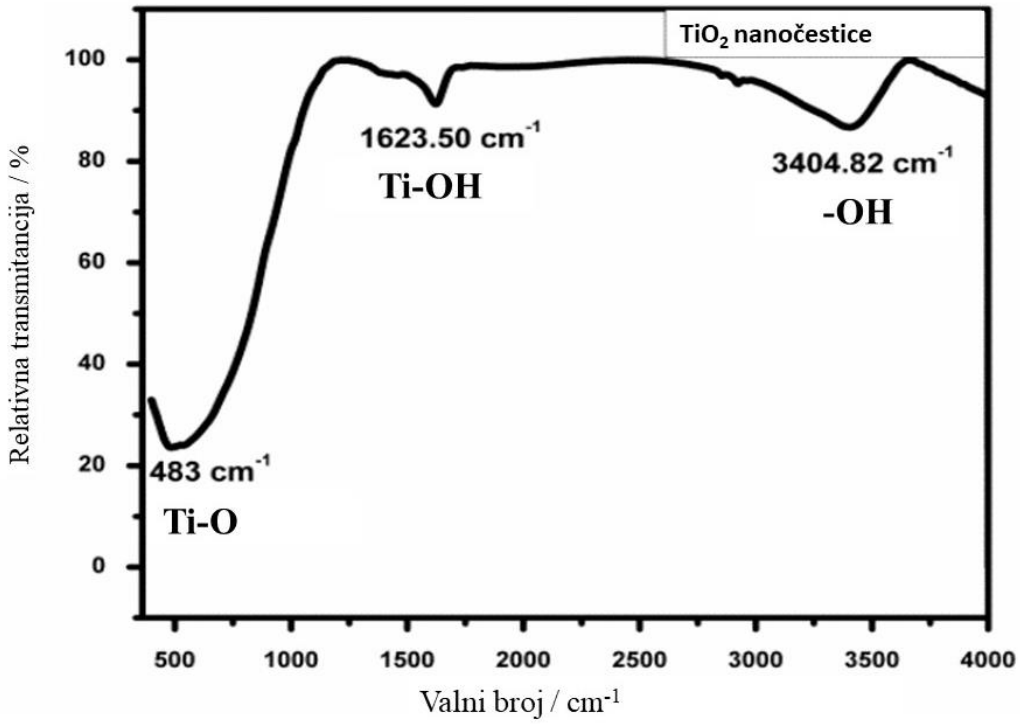
Suvremeni spektrometri su nastali razvojem infracrvene spektrometrije s Fourier-ovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) uz primjenu Michelson-ovog interferometra. FTIR analiza koristi se za identifikaciju organskih, anorganskih i polimernih materijala korištenjem infracrvenog spektra svijetlosti. Promjene u karakterističnom obrascu apsorpcijskih vrpci jasno ukazuju na promjenu u sastavu materijala. FTIR je koristan u identificiranju i karakterizaciji nepoznatih materijala, otkrivanju nečistoća u materijalu, pronalaženju aditiva i identificiranju razgradnje i oksidacije. Moguće je koristiti FTIR spektrometriju kao kvantitativnu analitičku metodu, ali i kao alat za određivanje

mehanizama vezanja u čvrstim tijelima i na površini. Molekularne vibracije mogu se izravno povezati sa simetrijom molekula, pa je često moguće točno odrediti kako je molekula vezana na površinu [115]. Interferometar omogućuje snimanje svih frekvencija odjednom. FTIR spektrometrija se danas koristi u istraživanjima i u industriji kao rutinska metoda i pouzdana tehnika za kontrolu kvalitete i određivanje molekulske strukture uzoraka [116]. U tablici 5 prikazane su karakteristične vrijednosti valnih duljina za TiO_2 te nekoliko drugih veza [117].

Tablica 5 Karakteristični vrijednost valnih duljina TiO_2 i nekoliko drugih veza dobivene FTIR mjerenjima [117].

Funkcionalna skupina	**Područje**
TiO_2	Ispod 1000 cm^{-1}
O-H vibracija istezanja	3600-3000 cm^{-1}
O-H vibracija deformacije	1430-1370 cm^{-1}
C-H	3000-2800 cm^{-1}
Asimetrična CH_3	1450 cm^{-1}
Simetrična CH_3	1380 cm^{-1}
-$CH(CH_3)_2$	1170-880 cm^{-1}
C-O	1090 cm^{-1}
O-N=O	1650 cm^{-1}
N-O	800 cm^{-1}
CO_2	2400-2300 cm^{-1}

Slika 23 pokazuje karakterističan FTIR spektar čestica TiO_2. FTIR spektar nanočestice TiO_2, način savijanja i deformacije Ti-O vibracija Ti-OH načina istezanja može se primijetiti na 483 cm^{-1} odnosno 1623,50 cm^{-1}. Asimetrična i simetrična rastezanja vibracije hidroksilnih skupina (-OH) mogu se povezati sa širokim pikom na 3404,82 cm^{-1}. Pik na 1623,50 cm^{-1} može se pripisati apsorbiranoj vodi na površini TiO_2 [118].

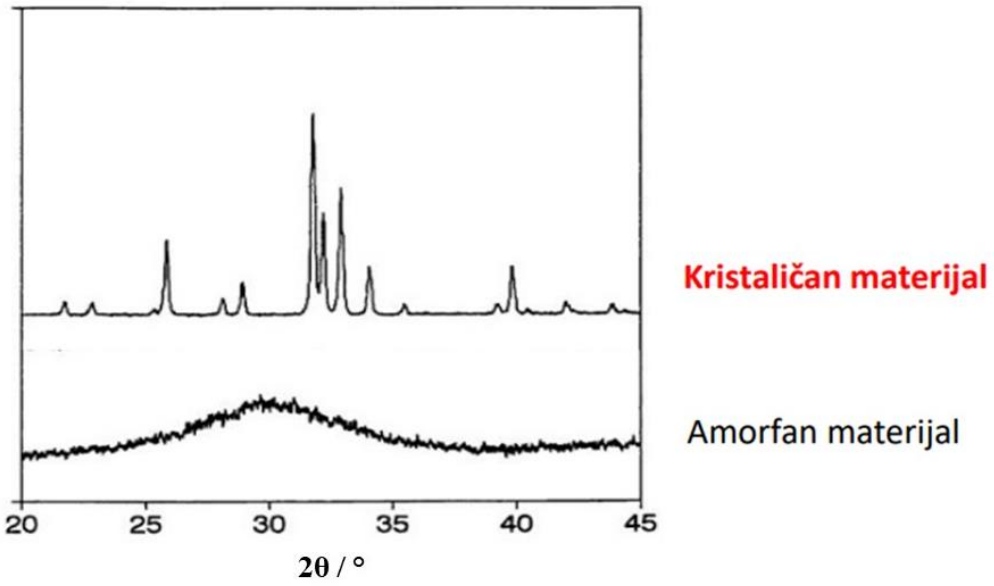


Slika 23 FTIR spektar TiO_2 [118].

2.15.5 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*, XRD) je ne destruktivna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. Rendgenska strukturna analiza je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku difraktogram (slika 24) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj XRD je određivanje kristalne i molekulske strukture. Kada rendgenske zrake padnu na kristal atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava i ta pojava poznata je kao difrakcija. Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. To je zadovoljeno jer je valna duljina X-zračenja 10^{-9} do 10^{-11} m, što je istog reda veličine kao i razmak susjednih ravnina u kristalu (1-10 Å). Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije, Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke.

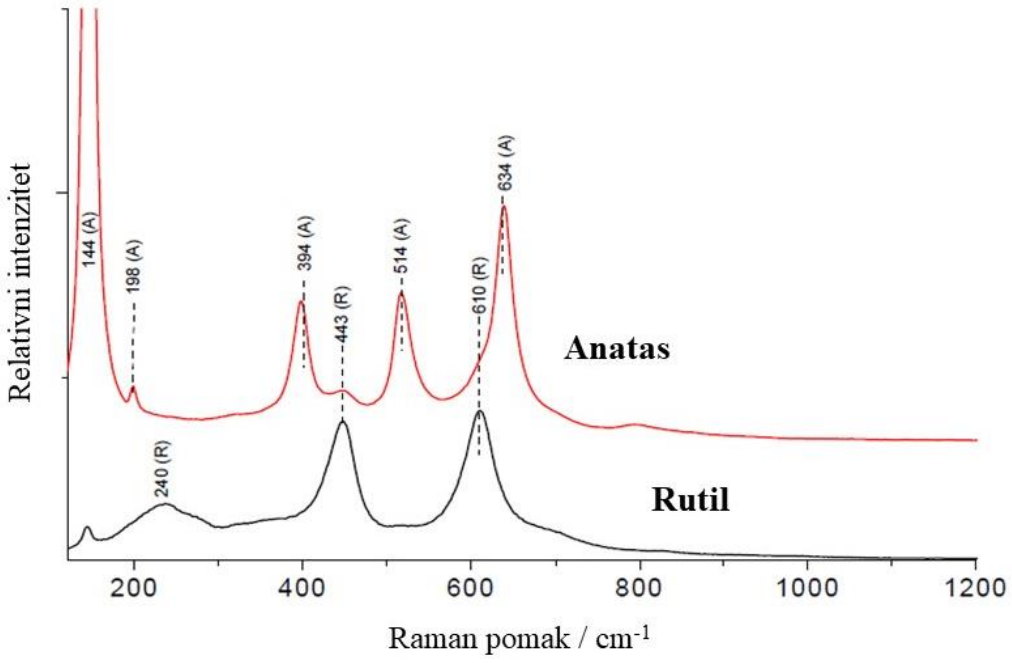
Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe. Braggov kut (θ) jest kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet kao rezultat konstruktivne interferencije [119][120].



Slika 24 Primjer difraktograma za kristalične i amorfne materijale [121].

2.15.6 Raman spektrometrija

Raman spektrometrija je vibracijska spektrometrijska tehnika koja se temelji na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja uslijed interakcije s molekulom tvari. Aktivne molekulske vibracije u Ramanovom spektru su one pri kojima dolazi do promjene polarizabilnosti molekule. Interakcijom fotona i molekule dolazi do polarizacije elektronskog oblaka pobude u virtualna energetska stanja nakon čega se u vrlo kratkom vremenu (10 - 14 s) molekula vraća u osnovno stanje emitirajući foton koji se razlikuje od valne duljine pobuđenog zračenja. Ramanovo raspršenje daje slab signal pa je potrebna velika snaga izvora svjetlosti koja vrlo često dovodi do degradacije uzorka te onemogućava njegovu analizu. Dio raspršenog zračenja ima manju energiju od ulaznog zračenja što se naziva Stokesovo raspršenje, a ako ima veću naziva se anti-Stokesovo raspršenje. Razlika u energiji između ulaznog zračenja i Raman raspršenog zračenja odgovara vibracijskim i rotacijskim stanjima molekula [122][123]. Karakterističan Raman spektar prikazan je na slici 25.



Slika 25 Karakterističan Raman spektar TiO_2 [124].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su istraživani postupci nanošenja fotokatalizatora na bazi TiO_2, uz dodatak višeslojnih ugljičnih nanocijevi ili grafen oksida kako bi se poboljšala fotokatalitička svojstva TiO_2. Primjena tako dobivenih fotokatalizatora moguća je u pročišćavanju otpadnih voda od mikroonečišćujućih tvari kao što su farmaceutici. Istraživanje je obuhvatilo načine sušenja, određivanje optimalnog udjela ugljičnih nanocijevi i grafen oksida, ispitivanje i karakterizaciju dobivenih fotokatalizatora, te utjecaj starenja.

Razvoj, priprava i karakterizacija fotokatalizatora provedeni su na Metalurškom fakultetu i Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Centru za istraživanje materijala Istarske županije i Institutu Ruđer Bošković.

3.1 Materijali

Popis materijala i kemikalija korištenih u radu prikazani su u tablici 6.

Tablica 6 Popis materijala i kemikalija korištenih u radu.

Naziv	**Čistoća**	**Proizvođač**
Tetraetoksiortoslikikat (TEOS)	*p.a.*	VWR Cemical, SAD
Octena kiselina	*p.a.*	Kemika, Hrvatska
Etanol	96 %	GramMol, Hrvatska
Titan(IV) oksid (TiO_2)	P25 s 75 % anatas i 25 % rutil	Evonik, Njemačka
Salicilna kiselina	*p.a.*	Kemika, Hrvatska
Mrežice od staklenih vlakana	-	Kelteks, Hrvatska
Višeslojne ugljične nanocijevi (MWCNT)	-	Kina
Grafen oksid (GO)	-	Fakultet za tehnologijo polimerov, Slovenija
Silikonsko ljepilo	-	Ceresit, CS 23

3.2 Priprema mrežica od staklenih vlakana

Mrežice od staklenih vlakana CM 300 / 300 gustoće 610 g/m^2 korištene su kao nosač fotokatalizatora (slika 26). Opća primjena ovakve vrste materijala je u proizvodnji stakloplastike kod izrade plovila i automobilskoj industriji gdje u uporabi s različitim vrstama smola daju čvrste i otporne kompozitne materijale. Mrežica od staklenih vlakana se koristila u ovom radu kao materijal koji služi kao nosač iz razloga što je jeftin, lako dostupan, savitljiv i izrađen od stakla što je važno za prodiranje svjetlosti i samim time omogućuje aktivaciju fotokatalizatora za razliku od neprozirnih nosača.

Slika 26 Mrežica od staklenih vlakana u roli.

Mrežice su pakirane u balama širine 125 cm i duljine 3000 cm te su iste izrezane na odgovarajuće dimenzije ovisno o veličini reaktora. Prije postupka rezanja mrežica provedeno je lijepljenje rubova sa silikonskim ljepilom kako ne bi došlo do „cufanja“ rubova i raspadanja same mrežice. Kod industrijske primjene postoji mogućnost narudžbe točno određene dimenzije s rubovima koji su zašiveni što uvelike ubrzava sam postupak pripreme. Osim

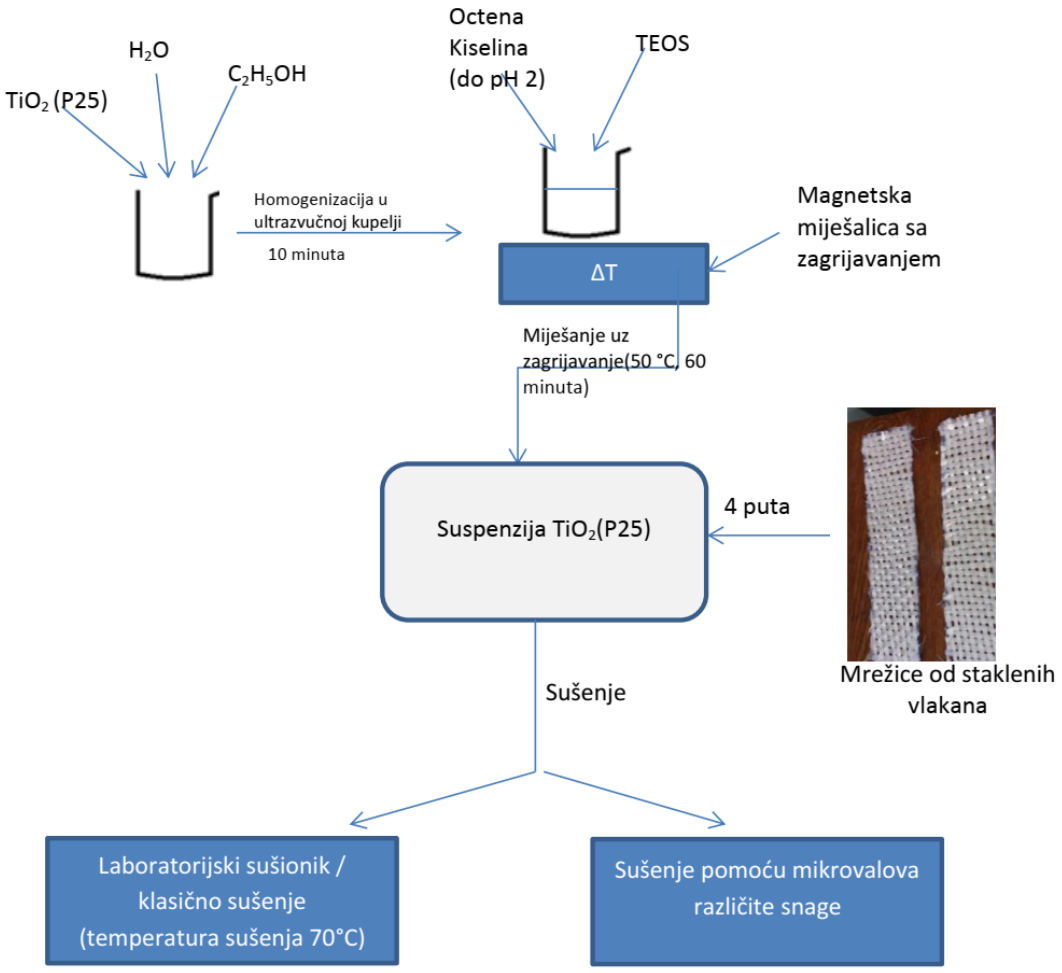
različitih dimenzija samih mrežica moguć je odabir i različitih gustoća mrežica s čim se u ovom radu nije eksperimentiralo.

3.2.1 Nanošenje titan(IV) oksida sol-gel postupkom, mikrovalno i klasično sušenje

Vezanje TiO_2 na mrežicu (fotokatalizator oznake u daljnjem tekstu TM) je provedeno sol-gel postupkom. Shematski postupak provođenja postupka nanošenja prikazan je na slici 27. U postupku pripreme korištena je destilirana voda i 96 % etanol u omjeru 50:50. U pripremljenu mješavinu vode i etanola dodan je TiO_2 točno određene mase. Homogenizacija suspenzije TiO_2 provela se pomoću ultrazvučne kupelji snage 120 W i frekvencije 40 kHz. U suspenziju je dodan tetraetoksiortoslikikat (TEOS) koji se koristi kao vezivno sredstvo između TiO_2 i staklenih vlakana u sol-gel postupku. Za podešavanja vrijednosti suspenzije do pH 2 se koristila koncentrirana octena kiselina. Dobivena suspenzija se zagrijavala 60 minuta na 50 °C uz miješanje. Nakon što je pripremljena, suspenzija TiO_2 nanesena je na pripremljene mrežice od staklenih vlakana potapanjem. Postupak nanošenja se provodi u četiri sloja te nakon svakog nanošenja TiO_2 je provedeno sušenje. U radu su uspoređena dva postupka sušenja. Prvi postupak sušenja je proveden pomoću laboratorijskog sušionika na temperaturi od 70 °C u trajanju od 30 minuta za svaki sloj. Drugi postupak je proveden pomoću komercijalne mikrovalne pećnice maksimalne snage 900 W s mogućnosti regulacije snage. Kod postupka mikrovalnog sušenja korištene su različite snage mikrovalne pećnice od 180, 360, 540 i 900 W te je vrijeme sušenja bilo puno kraće nego klasično sušenje u sušioniku. Duljina sušenja pomoću mikrovalova je ovisila o njihovoj snazi te je prikazana u tablici 7.

Tablica 7 Ovisnost duljine sušenja sloja o snazi mikrovalova.

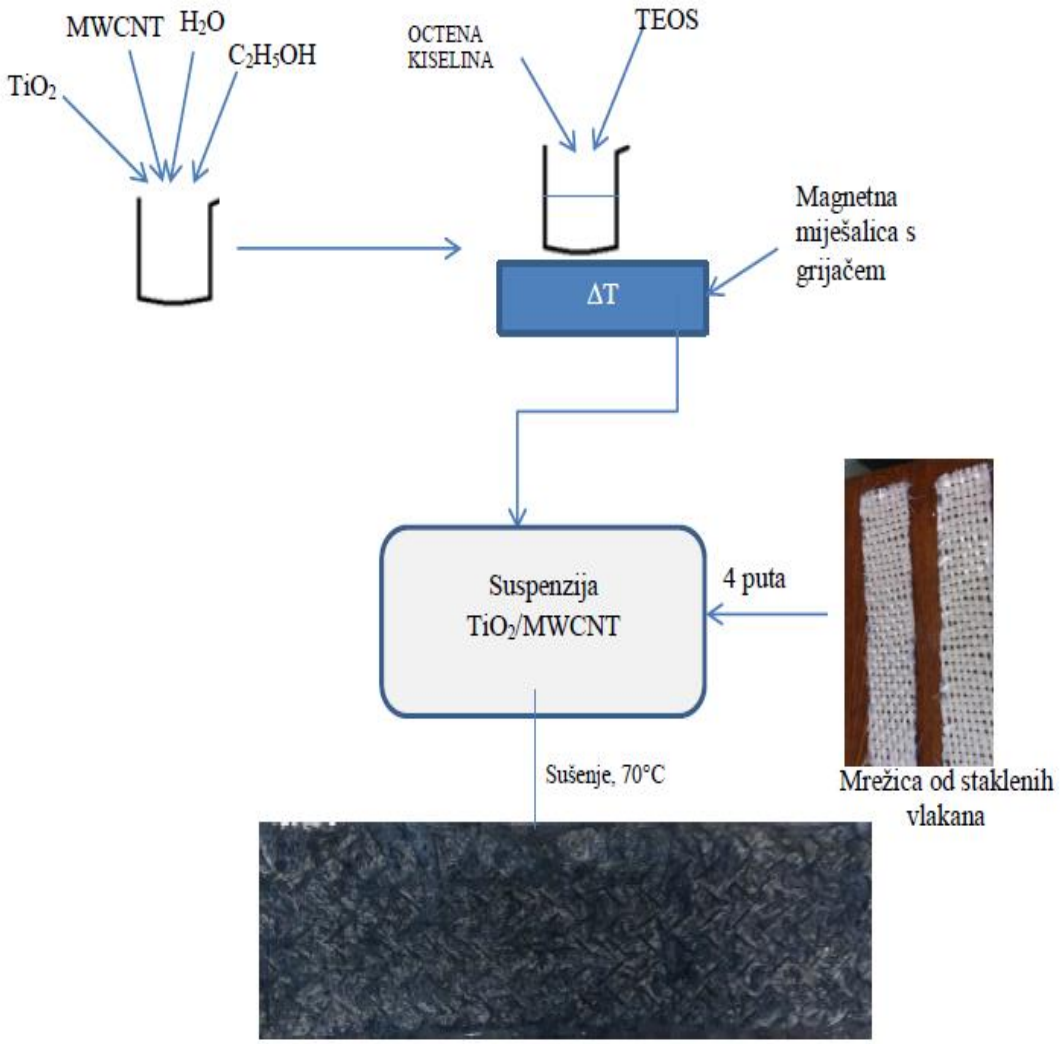
P, *W*	**t, *s***
180	180
360	120
540	60
900	30



Slika 27 Shematski postupak nanošenja TiO_2 na mrežicu od staklenih vlakana.

3.2.2 Priprema kompozita titan(IV) oksid / ugljične nanocijevi

Za ova istraživanja su pripremljeni kompoziti TiO_2 i MWCNT (u daljnjem tekstu MTC) s različitim mas. % udjelima MWCNT u odnosu na masu TiO_2. Cilj je bio ispitati utjecaj višeslojnih ugljičnih nanocijevi na fotokatalitička svojstva TiO_2. Postupak nanošenja TiO_2 / MWCNT (slika 28) je isti postupku nanošenja za čisti TiO_2 klasičnim sušenjem u laboratorijskom sušioniku, samo je u postupku pripreme dodana određena masa MWCNT ovisno o željenom udjelu MWCNT u kompozitu. Pripremljeni su kompoziti sa 1,5; 5; 10; 15; 25; 50 i 100 % masenog udjela MWCNT u odnosu na masu TiO_2.



Slika 28 Shematski postupak nanošenja kompozita TiO_2 / MWCNT na mrežicu od staklenih vlakana.

3.2.3 Priprema kompozita titan(IV) oksid / grafen oksid

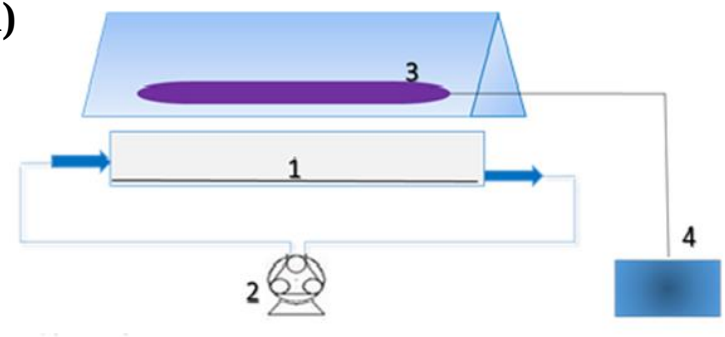
Postupak pripreme kompozita TiO_2 / grafen oksid (MTG) proveden je na isti način kao što je pripremljen kompozit TiO_2 / MWCNT. U radu je ispitan utjecaj različitih udjela GO na fotokatalitička svojstva. Prema rezultatima fotokatalize s TiO_2 / MWCNT, pripremljeni su fotokatalizatori s 5, 10 i 25 % masenog udjela GO u odnosu na masu TiO_2.

Svaki fotokatalizator iz poglavlja 3.2.1, 3.2.2 i 3.2.3 pripravljen je 6 puta.

3.3 Provedba postupka fotolize

Postupak fotolize proveden je u reaktoru uz recirkulaciju (slika 29) u koji je stavljena modalna otopina mikroonečišćivala. Kao modalna otopina korištena je 0,02 mmol / cm^3 otopina salicilne kiseline. U rektor je dodano 100 cm^3 modalne otopine te se cijeli sustav podvrgao djelovanju simuliranog Sunčevog zračenja (žarulja jačine 26 W - *JBL REPTIL DESERT UV Light*) na visini od 7 cm od površine otopine. Uzorci modalne otopine uzimani su na početku procesa te periodički nakon 15, 30, 60, 90 i 120 minuta te su analizirani na UV-ViS spektrofotometru da bi se pratila razgradnja salicilne kiseline samo pod utjecajem simuliranog Sunčevog zračenja.

a)



1- Pravokutni, šaržni reaktor s recirkulacijom sa staklenom mrežicom

2- Peristaltička pumpa (48 cm^3/min)

3- Izvor simuliranog sunčevog zračenja (26 W)

4- Izvor napajanja

b)

Slika 29 a) Shematski prikaz reaktora s izvorom simuliranog Sunčevog zračenja, b) prikaz korištenog reaktora s izvorom simuliranog Sunčevog zračenja.

3.4 Provedba postupka fotokatalize

U postupku fotokatalize na dno rektora stavljena je mrežica s imobiliziranim fotokatalizatorom te je dodavana modalna otopina salicilne kiseline. Cijeli reaktor se držao u mraku 30 minuta da bi se pratilo dolazi li do adsorpcije salicilne kiseline na samom katalizatoru

bez procesa fotokatalize. Nakon isteka 30 minuta reaktor je stavljen pod izvor simuliranog Sunčevog zračenja (žarulja jačine 26 W, slika 29). Uzorci su uzimani na početku, nakon isteka 30 minuta u mraku te periodički nakon 15, 30, 60, 90 i 120 minuta pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Uzeti uzorci su analizirani pomoću UV-ViS spektrofotometra da bi se pratila fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline.

S ciljem dobivanja što reprezentativnijih rezultata postupak fotokatalize je proveden za sve pripremljene mrežice.

3.5 Ispitivanje utjecaja starenja fotokatalizatora na fotokatalitička svojstva pripremljenih fotokatalizatora

U radu je ispitivan utjecaj starenja pripremljenog fotokatalizatora koji je vezan na mrežicu od staklenih vlakana. Na temelju rezultata fotokatalize, koji su pokazali najbolja fotokatalitička svojstva, pripremljene su skupine po 6 mrežica od svake vrste fotokatalizatora TiO_2, TiO_2 / MWCNT (10 mas. %), TiO_2 / GO (5 mas. %). Ispitano je starenje fotokatalizatora pod utjecajem sobnih uvjeta stajanjem na zraku i u vodi (slika 30).

(a)

(b)

Slika 30 Starenje fotokatalizatora: a) na zraku, b) u vodi.

Pripremljenim fotokatalizatorima ispitana su fotokatalitička svojstva na početku procesa starenja, tijekom procesa te na kraju kako bi se utvrdilo dolazi li tijekom procesa do slabljena fotokatalitičkih svojstva te procijenio životni vijek pripremljenog fotokatalizatora. Uzorci su starili 6 mjeseci, a fotokatalitička svojstva su ispitivana nakon mjesec dana, dva, četiri i šest mjeseci na način kako je to opisno u poglavlju 3.4.

3.6 Karakterizacija

3.6.1 SEM i EDS analiza

Radi određivanja morfologije, građe uzoraka i kemijskog sastava dobivenih i upotrjebljenih uzoraka fotokatalizatora korišten je elektronski pretražni mikroskop SEM proizvođača FEI tip QUANTA 250 FEG (slika 31).

Slika 31 SEM FEI tip QUANTA 250 FEG.

Za snimanje SEM slika u uvjetima visokog vakuuma korišteni su detektori sekundarnih SE i povratno raspršenih elektrona BSE te parametri koji u danim uvjetima omogućuju najbolju rezoluciju. Uz pomoć OXFORD PentaFET rendgenskog detektora za EDS analizu i softvera za analizu slike izvršena je mikroanaliza pojedinih faza. Analiza intenziteta rendgenskih zraka (EDS) uz točnu udaljenost površine uzorka od izvora elektrona te detektora daje kvalitativni i kvantitativni kemijski sastav promatranog uzorka.

3.6.2 Praćenje fotokatalize UV-Vis spektrometrijom

Praćenje fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline provedeno je UV-VIS spektrometrijom na Perkin-Elmer Lambda 35 uređaju (slika 32). Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi u području valnih duljina od 200 – 800 nm brzinom od 480 nm u minuti.

Slika 32 UV-Vis spektrofotometar Perkin-Elmer Lambda 35.

3.6.3 UV – Vis mjerenje energije zabranjene zone

S ciljem određivanja širine energetskog pojasa pripremljenih i korištenih materijala uzoraka TiO_2, TiO_2 / MWCNT i TiO_2 / GO materijala provedena je UV-Vis spektroskopija. UV-VIS spektri pripremljenih uzoraka praha dobiveni su spektrometrijom difuzne refleksije (DRS) na Perkin-Elmer Lambda 35 uređaju opremljenom integrirajućom sferom (slika 32). Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi u području valnih duljina od 200 – 800 nm. Kao reference korišteni su $BaSO_4$ i fluoropolimer. Spektri difuzne refleksije transformirani su izvođenjem Kubelka–Munk transformacije izmjerene refleksije prema jednadžbi 32:

$$F(R) = (1 – R2) / 2R \qquad (32)$$

gdje je F(R) proporcionalan koeficijentu ekstinkcije (α), a R je refleksija „beskonačno debelog“ sloja krutine. Energija razmaka pojasa, Eg, procijenjena je crtanjem modificirane Kubelka-Munk funkcije, (F(R)*hv*)n, u odnosu na energiju fotona (*hv*), Tauc dijagrama, nakon čega slijedi ekstrapolacija linearnog područja visokog nagiba ovisno o energiji. U modificiranoj Kubelka-Munk funkciji *h* je Planckova konstanta, a *v* je frekvencija, eksponent n je povezan s elektroničkim prijelazom tijekom procesa optičke apsorpcije. Eksponent n je teoretski jednak 1/2 odnosno 2 za neizravne i izravne dopuštene prijelaze te 1/3 odnosno 2/3 za neizravne i izravne zabranjene prijelaze.

3.6.4 FTIR spektrometrija

FTIR spektrometrija je provedena korištenjem Bruker Vertex 70 uređaja opremljenom s ATR (eng. *attenuated total reflectance*) modulom (slika 33). Uzorci su prešani na dijamantu, a podaci o apsorbanciji su prikupljeni između 400 i 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1 cm^{-1} i 64 skeniranja. Kvalitativna analiza je provedene s ciljem pružanja informacija vezanih uz prisutnost specifičnih funkcionalnih skupina, kao i kemijske strukture i molekulske građe pripremljenih i upotrjebljenih uzoraka fotokatalizatora.

Slika 33 FTIR spektrometar Bruker Vertex 70.

3.6.5 Rendgenska difrakcija

Za određivanje sastava materijala korištena je rendgenska difrakcija (XRD) koja je provedena pomoću Shimadzu difraktometra XRD6000 (slika 34) s CuKα zračenjem pod ubrzavajućim naponom od 40 kV i strujom od 30 mA. Podaci su prikupljeni u postupnom načinu skeniranja između °2θ s koracima od 0,02 ° i vremenom brojanja od 0,6 s.

Slika 34 Uređaj za rendgensku difrakciju Shimadzu difraktometar XRD6000.

3.6.6 Raman spektrometrija

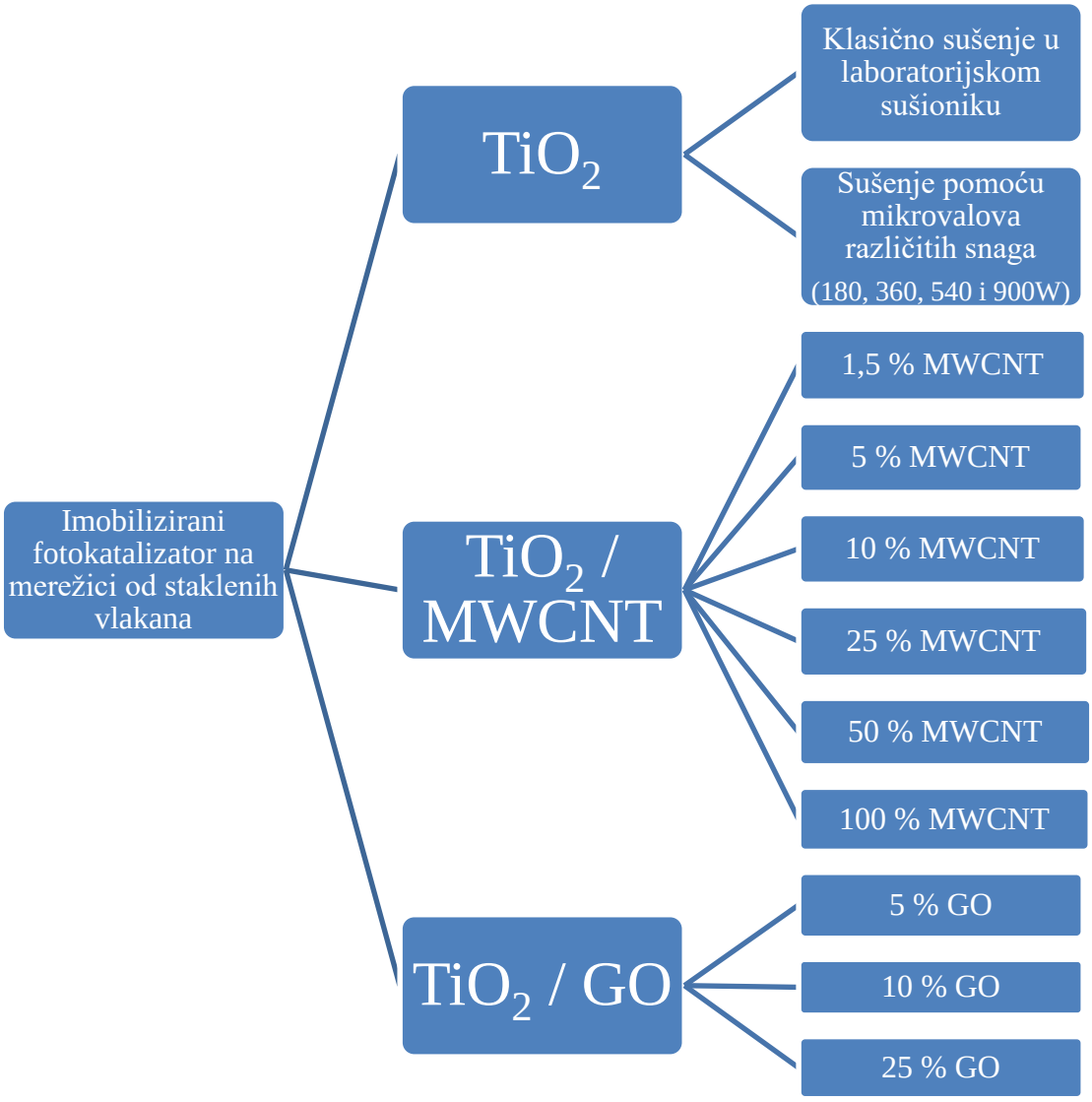
Za mjerenje strukturnih svojstava korištenih i pripremljenih materijala korištena je Raman spektrometrija. Mjerenja su provedena korištenjem HORIBA Jobin Yvon T64000 Ramanovog spektrometra (slika 35) s laserom na valnoj duljini od 532,5 nm. Spektri su prikupljeni u mikroramanskom modu s višekanalnim CCD detektorom, snagom lasera od 20 mW i objektivom s povećanjem od 50x (Olympus) u spektralnom području 100 – 3000 cm^{-1}.

Slika 35 Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000.

4. REZULTATI I RASPRAVA

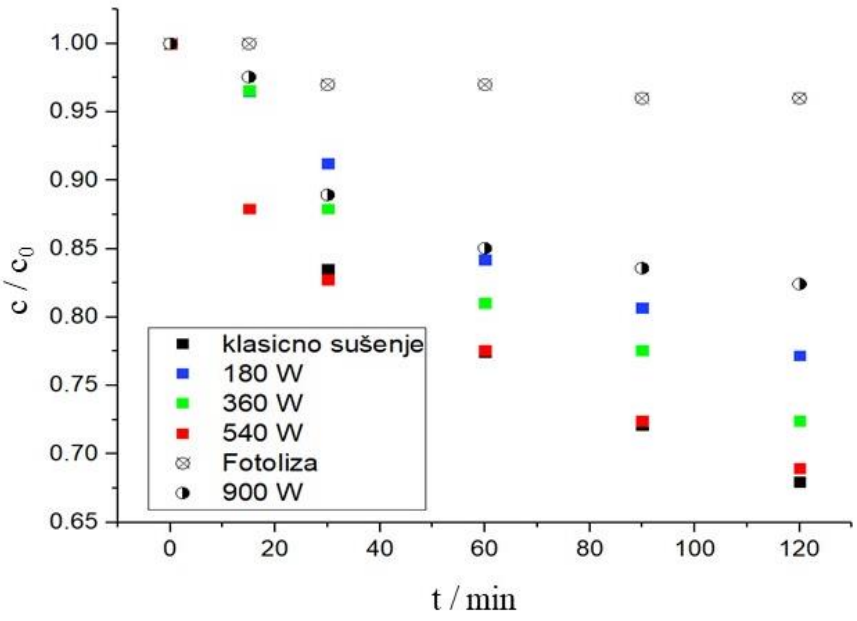
4.1 Fotokatalitička aktivnost

U radu su ispitane fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih fotokatalizatora razgradnjom salicilne kiseline. Na slici 36 je prikazan shematski prikaz pripremljenih fotokatalizatora radi lakšeg praćenja cijelog procesa.



Slika 36 Shematski prikaz pripremljenih fotokatalizatora

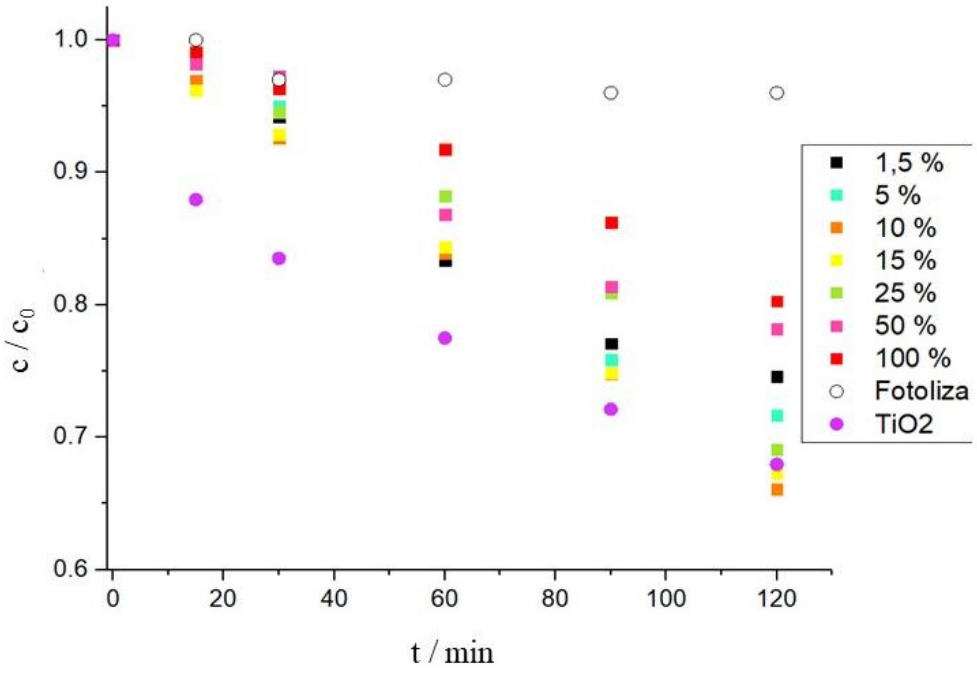
Na slici 37 prikazana je usporedba fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora TiO_2 koji su imobilizirani na mrežicu od staklenih vlakana sol-gel postupkom sušenih pomoću laboratorijskog sušionika (klasično sušenje) i mikrovalova različitih snaga.



Slika 37 Usporedba fotokatalitičke aktivnosti katalizatora pripremljenog klasičnim sušenjem i pomoću mikrovalova različitih snaga.

Iz slike 37 vidljivo je da se klasično sušenje u laboratorijskom sušioniku pokazalo kao bolja metoda pripreme staklenih mrežica s imobiliziranim slojem u smislu fotokatalitičke učinkovitosti za razliku od metoda sušenja pomoću mikrovalova. Sušenje s mikrovalovima snage 900 W pokazalo se kao najlošije te slijedi sušenje snagom 180 W i 360 W. Najbolji rezultati mikrovalnim sušenjem su postignuti s 540 W čije je sušenje doprinijelo kraćem vremenu pripreme imobiliziranog fotokatalizatora, relativno visokoj brzini razgradnje i najbržoj razgradnji salicilne kiseline u prvih 30 minuta. Također se može primijetiti da je na početku fotokatalitičkih reakcija uzoraka osušenih na 540 W bila bolja u odnosu na mrežicu pripremljenu konvencionalnim sušenjem, no unatoč tome nakon 90 i 120 minuta, ukupna degradacija bila je niža nego pri uporabi fotokatalizatora dobivenih sušenjem u laboratorijskom sušioniku.

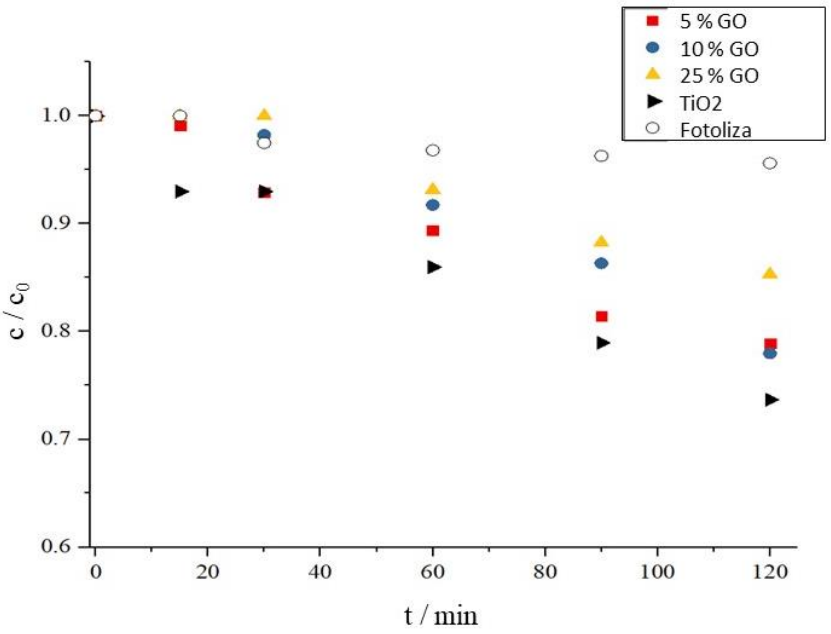
Na slici 38 prikazani su rezultati fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora koji su pripremljeni na način da je TiO_2 dodan određeni udio višeslojnih nanocijevi (MWCNT). U pripremi fotokatalizatora nisu korišteni mikrovalovi zbog lošiji rezultata fotokatalize koji su pripremljeni pomoću mikrovalova (slika 37) ali i zbog opasnosti od eksplozivnosti MWCNT u kontaktu s mikrovalovima.



Slika 38 Usporedba fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora s različitim udjelom MWCNT.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 38 je vidljivo kako udio MWCNT utječe na fotokatalitička svojstva TiO_2. Najbolji rezultati su postignuti uporabom fotokatalizatora s 10 mas. % MWCNT u odnosu na masu TiO_2. Porastom odnosno smanjenjem udjela MWCNT došlo je do slabljenja fotokatalitičke aktivnosti, porast uzrokuje slabiji prodor svijetlosti do aktivne površine TiO_2, a kod manjeg se ne postiže dovoljni efekt rekombinacije opisan u poglavlju 2.12.

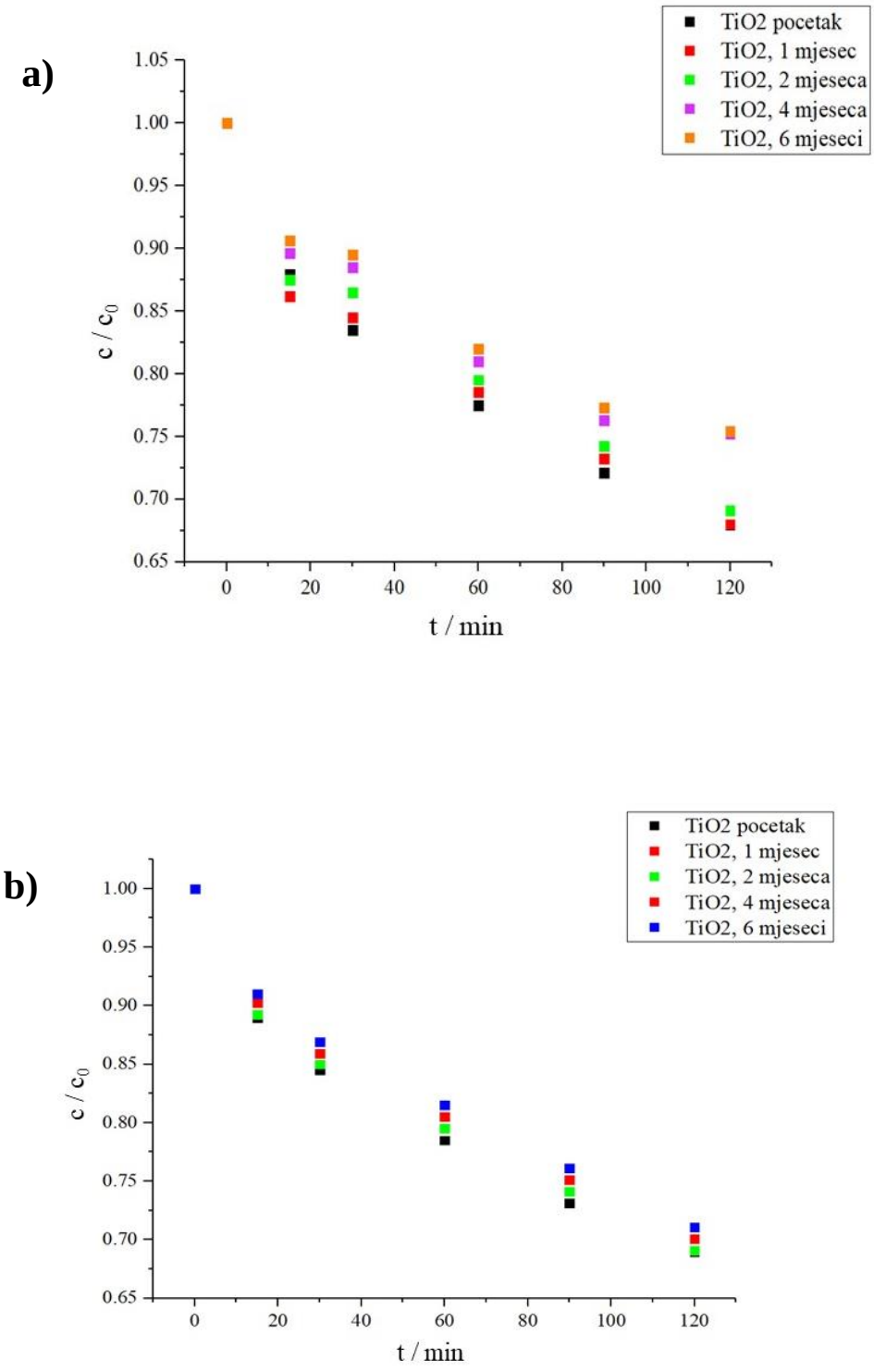
Obzirom na rezultate dobivenih uporabom MWCNT pripremljeni su fotokatalizatori s grafen oksidom (GO) u udjelima od 5, 10 i 25 mas. % prema TiO_2. Rezultati fotokatalitičke razgradnje fotokatalizatora s grafen oksidom prikazani su na slici 39.



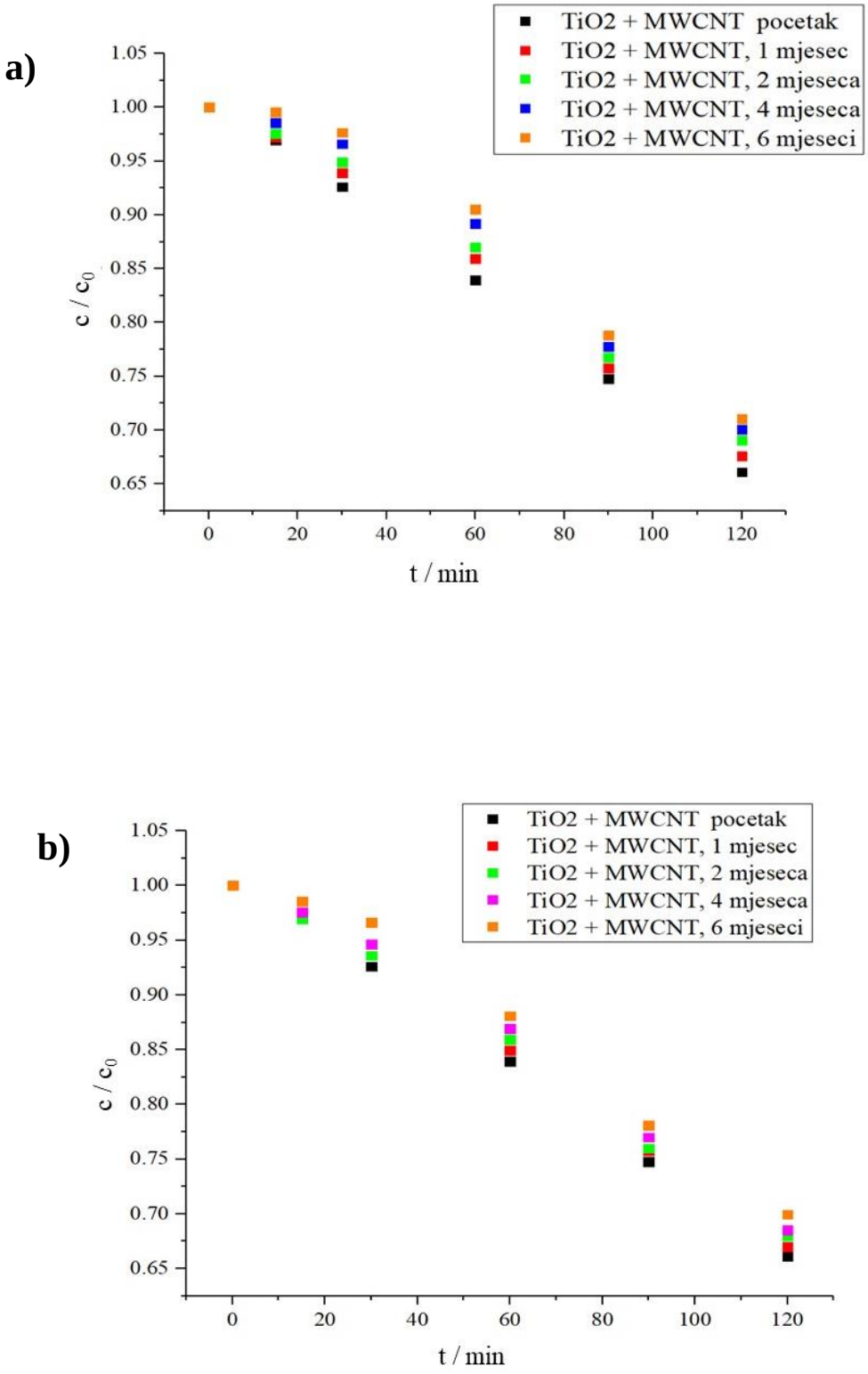
Slika 39 Utjecaj udjela grafen oksida na fotokatalitička svojstva TiO_2.

Iz slike 39 je vidljivo da grafen oksid negativno utječe na fotokatalitička svojstva TiO_2. Takav negativan utjecaj može se objasniti slabijim prodorom svijetlosti do TiO_2 te slabom elektrovodljivosti GO u usporedbi sa reduciranim GO (r-GO) i sa MWCNT (tablica 4). Zbog slabije elektrovodljivosti dolazi do negativnog utjecaja GO na fotokatalitičku aktivnost TiO_2. Iz literature je poznato da učinkovitost razgradnje ne ovisi samo o svojstvu katalizatora nego i o tvari čija se razgradnja prati te ovisi o njezinoj reakciji s površinom fotokatalizatora. Neka istraživanja su pokazala da razgradnja raste povećanjem udjela GO dok su druga pokazala na lošiju razgradnju povećanjem udjela GO [125][126][127][128][129].

Na slici 40 i 41 su prikazani rezultati fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora koji su starili u vodi i na zraku u trajanju od 6 mjeseci. Fotokatalitička aktivnost katalizatora određena je nakon pripreme te periodički za svaki uzorak nakon 1., 2., 4. i 6. mjeseca.



Slika 40 Utjecaj starenja na fotokatalitičku aktivnost nanesenog TiO_2 a) u vodi i b) na zraku.



Slika 41 Utjecaj starenja na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 + 10 % nanesenog MWCNT a) u vodi i b) na zraku.

Iz rezultat na slikama 40 i 41 je vidljivo da starenje fotokatalizatora u vodi do 2 mjeseca te na zraku do 6 mjeseci, ne utječe značajno na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora te dolazi do vrlo blagog pada aktivnosti, što može biti uzrokovano smanjenju broja aktivnih mjesta uslijed adsorpcije tvari iz modalne otopine. Uočeno je da kod starenja u vodi, između 2. i 4. mjeseca dolazi do bubrenja te odvajanje vezanog sloja od staklene mrežice s čime se izravno gubi manja količina imobiliziranog fotokatalizatora koji sudjeluje u reakciji. Isti rezultati su dobiveni i za TiO_2 / GO uzorke podvrgnute procesu starenja.

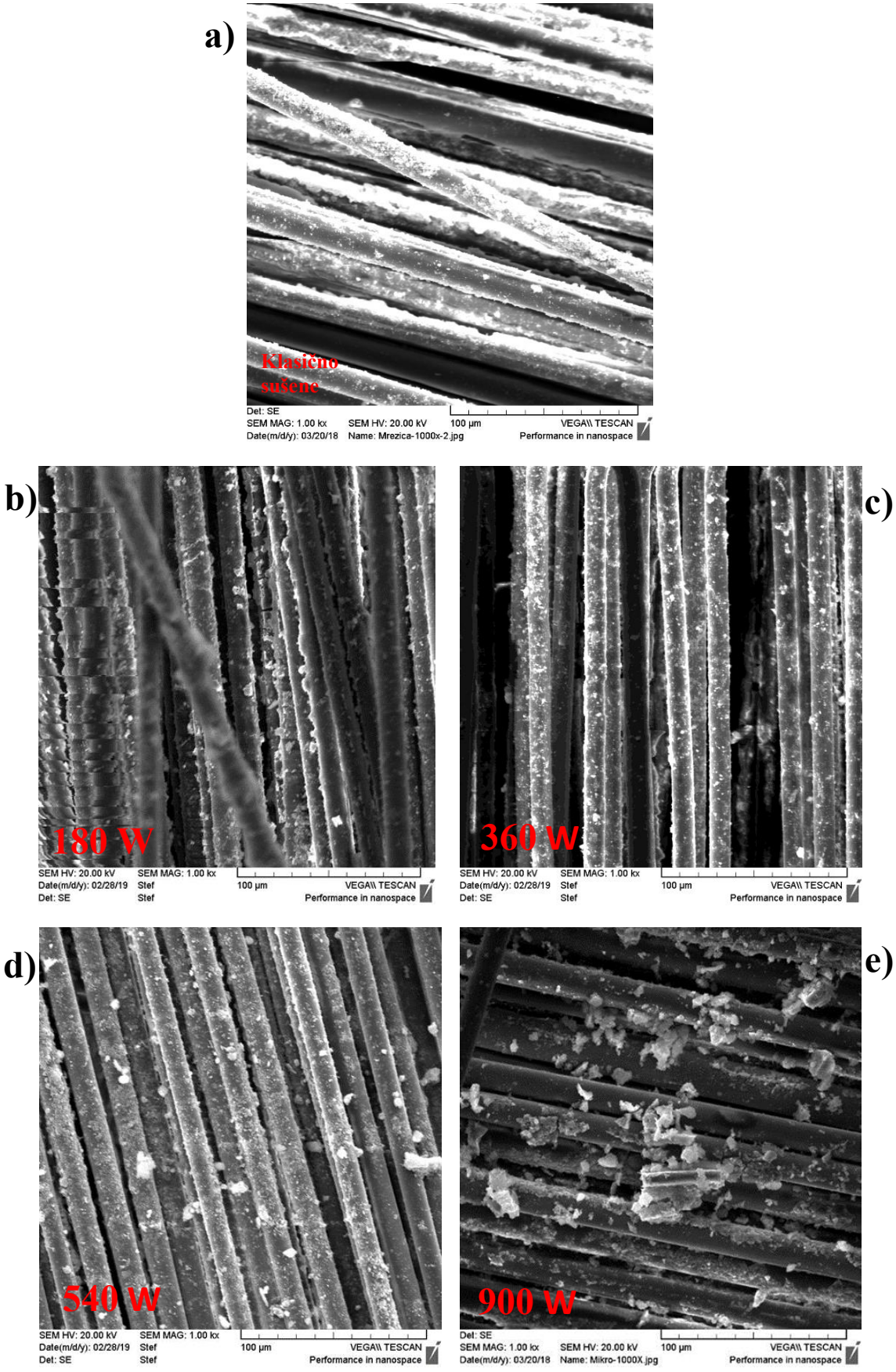
4.2 Pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija

Radi lakše razumijevanja oznaka i tumačenja rezultata u ovom i nadolazećim poglavljima u tablici 8 su prikazani sastavi i njihove oznake koje su korištene kod analiza.

Tablica 8 Popis sastava i skraćenica analiziranih uzoraka.

Sastav	Oznaka
Staklena mrežica / TiO_2	MT
Staklena mrežica / TiO_2 / GO (5 mas.%)	MTG
Staklena mrežica / TiO_2 / MWCNT (10 mas.%)	MTC
Staklena mrežica	M
Grafen oksid, GO	G
Višeslojne ugljične nanocijevi, MWCNT	C
TiO_2	T

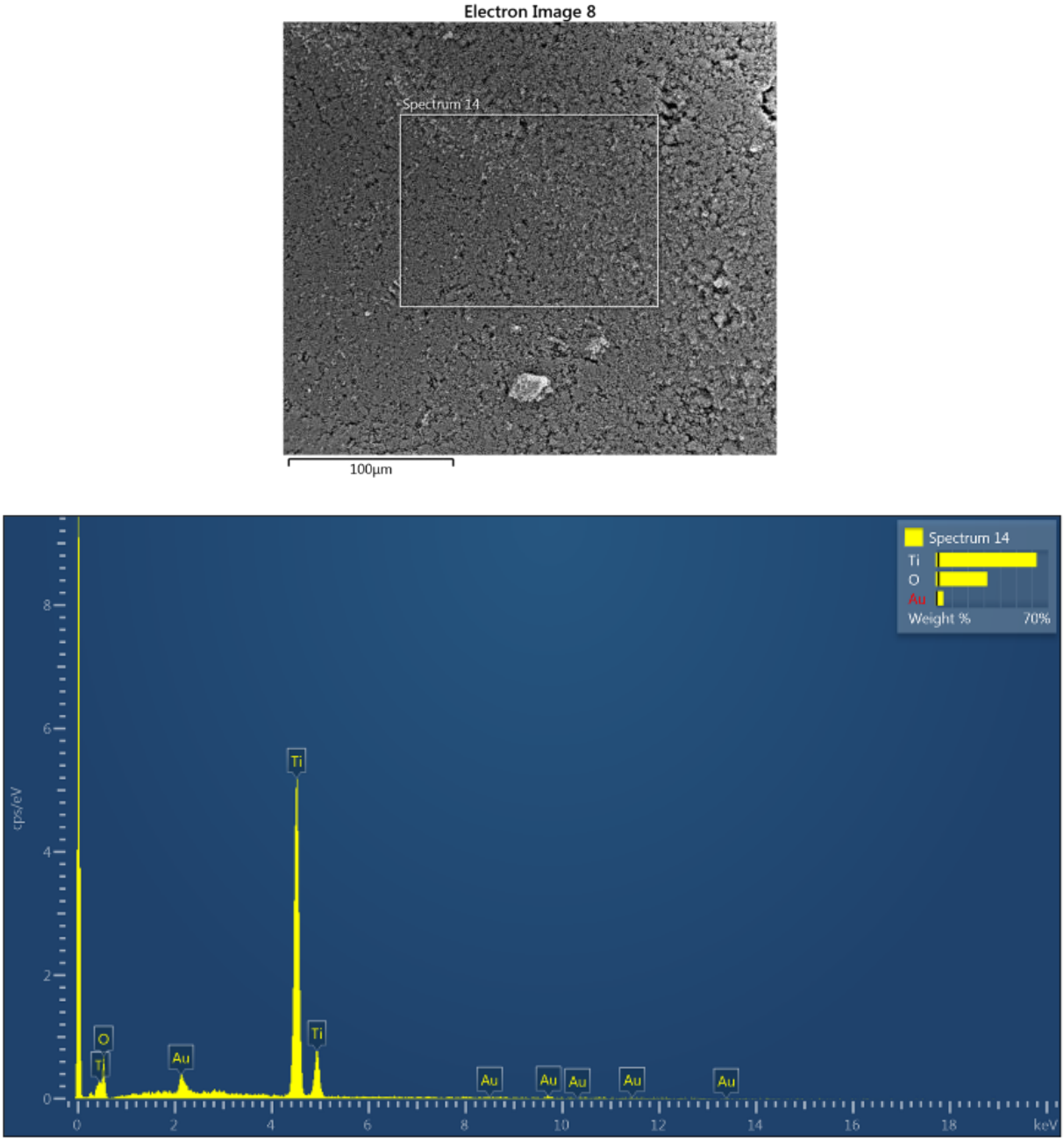
S ciljem utvrđivanja utjecaja mikrovalnog sušenja različitim snagama na pripravu pripremljenih fotokatalizatora provedena je SEM analiza te su rezultati prikazani slikom 42.



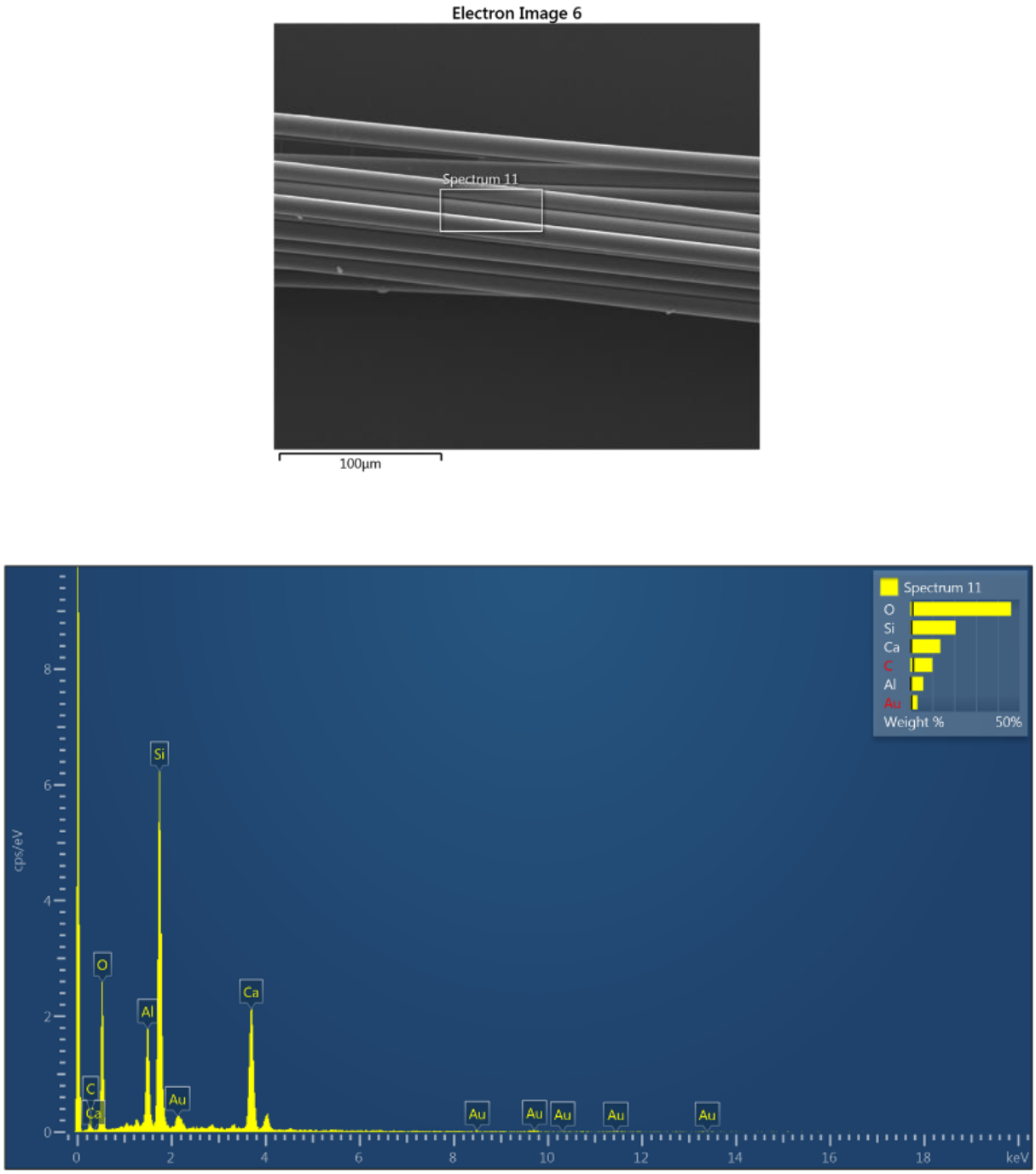
Slika 42 SEM prikaza fotokatalizatora TiO_2 nanesenog na staklena vlakna i sušenog a) klasično te mikrovalno snagom b) 130 W, c) 360 W, d) 540 W i e) 900 W.

Iz slike 42 a) vidljivo je da se kod uzorka pripremljenog klasičnim sušenjem postiže najbolja homogena raspodjela čestica na površini staklenih vlakana s najmanjom aglomeracijom što rezultira dobivanju najveće slobodne površine za reakciju fotokatalize. Na pripremljenim fotokatalizatorima sušenih mikrovalovima, slika 42 b) do e), dolazi do neravnomjernog raspoređivanja fotokatalizatora što uvelike utječe na njegovu aktivnost te je uočeno i odvajanja fotokatalizatora sa staklene mrežice. Kod priprave uzoraka sušenih na 900 W u mikrovalnoj pećnici, SEM slika 42 e) uočava se stvaranje najvećih aglomerata što uzrokuje smanjenje slobodne površine te u konačnici rezultira najslabijom fotokatalitičkom učinkovitošću. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima dobivenim za fotokatalitičke aktivnosti pripravljenih fotokatalizatora prikazanih na slici 37, poglavlje 4.1. S obzirom na navedeno daljnja istraživanja utjecaja mikrovalova na pripremljene fotokatalizatore nisu provedena.

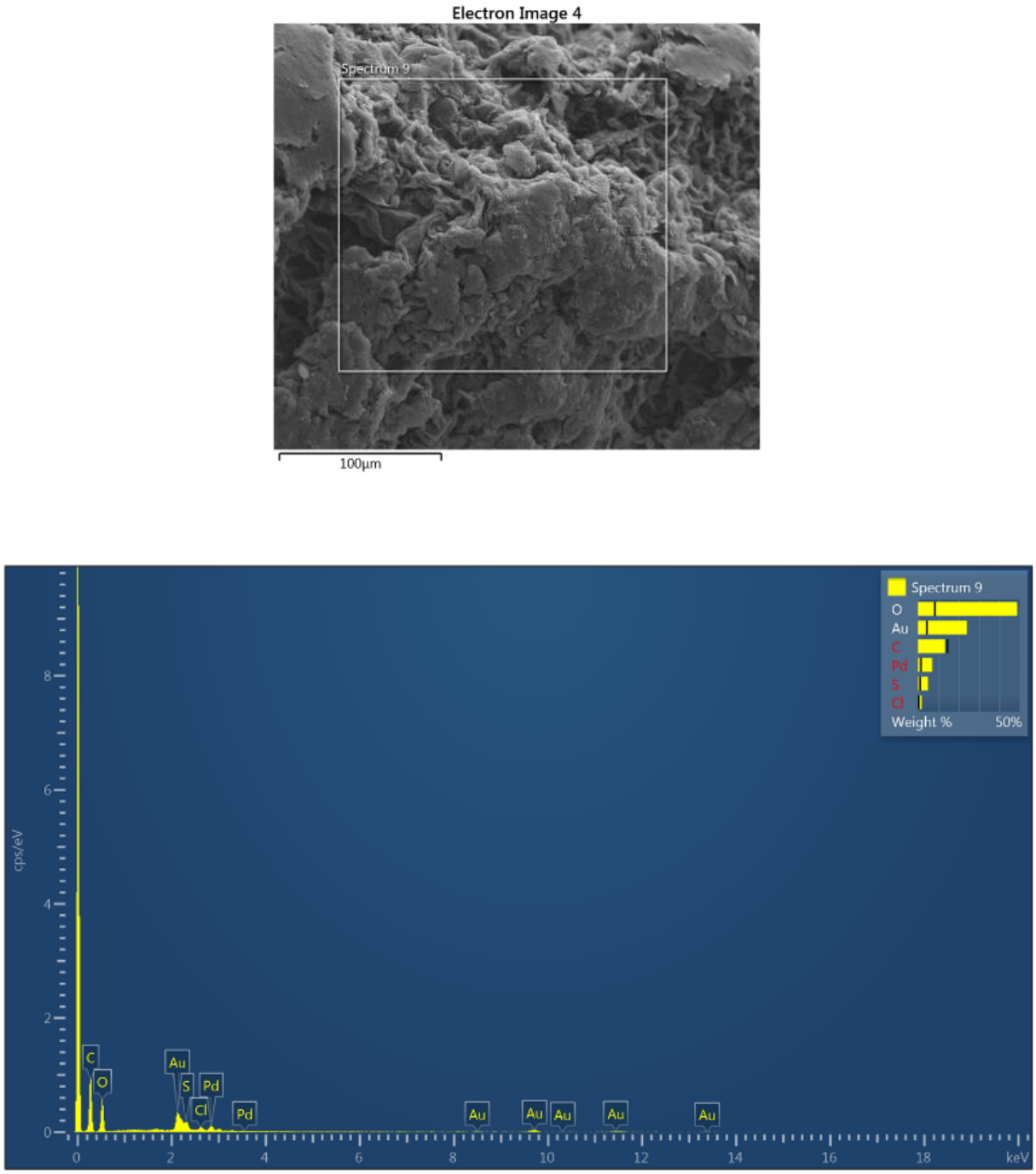
Nadalje, provedene su SEM i EDS analize polaznih materijal (TiO_2 P25, MWCNT, GO i čista staklena vlakna) da se dobije uvid u strukturu i sastav, slike od 43 do 46.



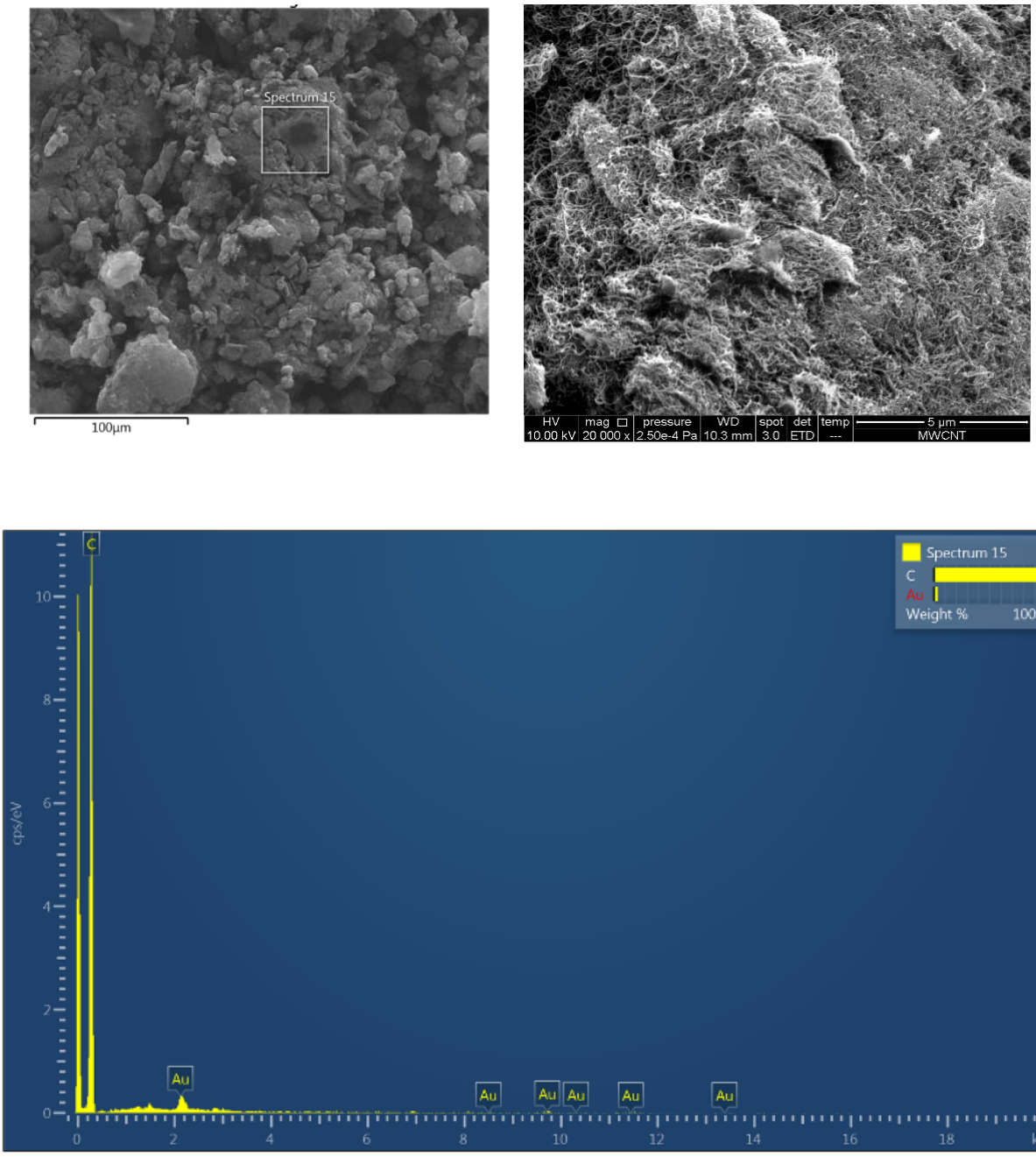
Slika 43 SEM i EDS analiza TiO_2 P25 (prah).



Slika 44 SEM i EDS analiza čistih staklenih vlakana.

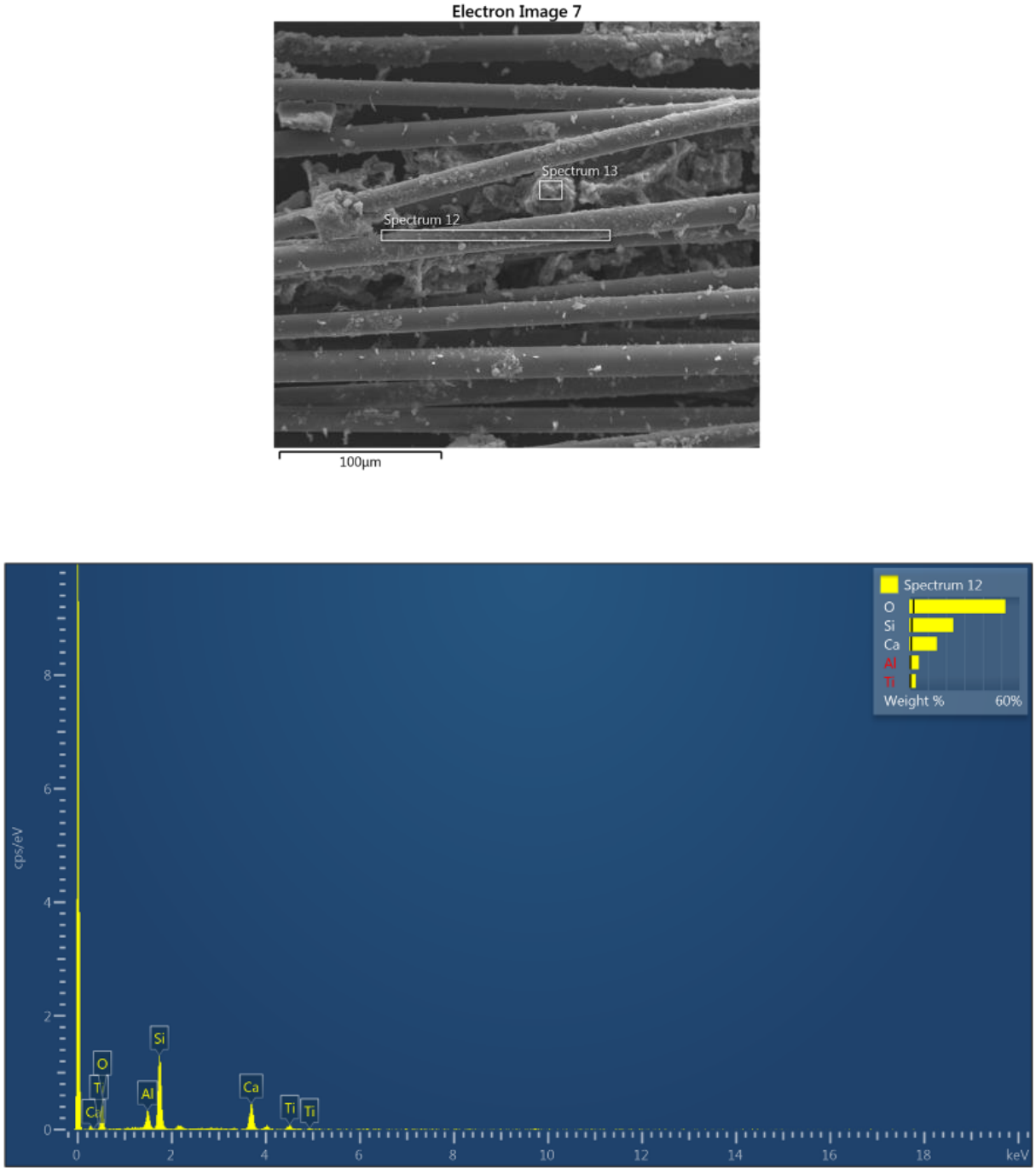


Slika 45 SEM i EDS analiza GO.

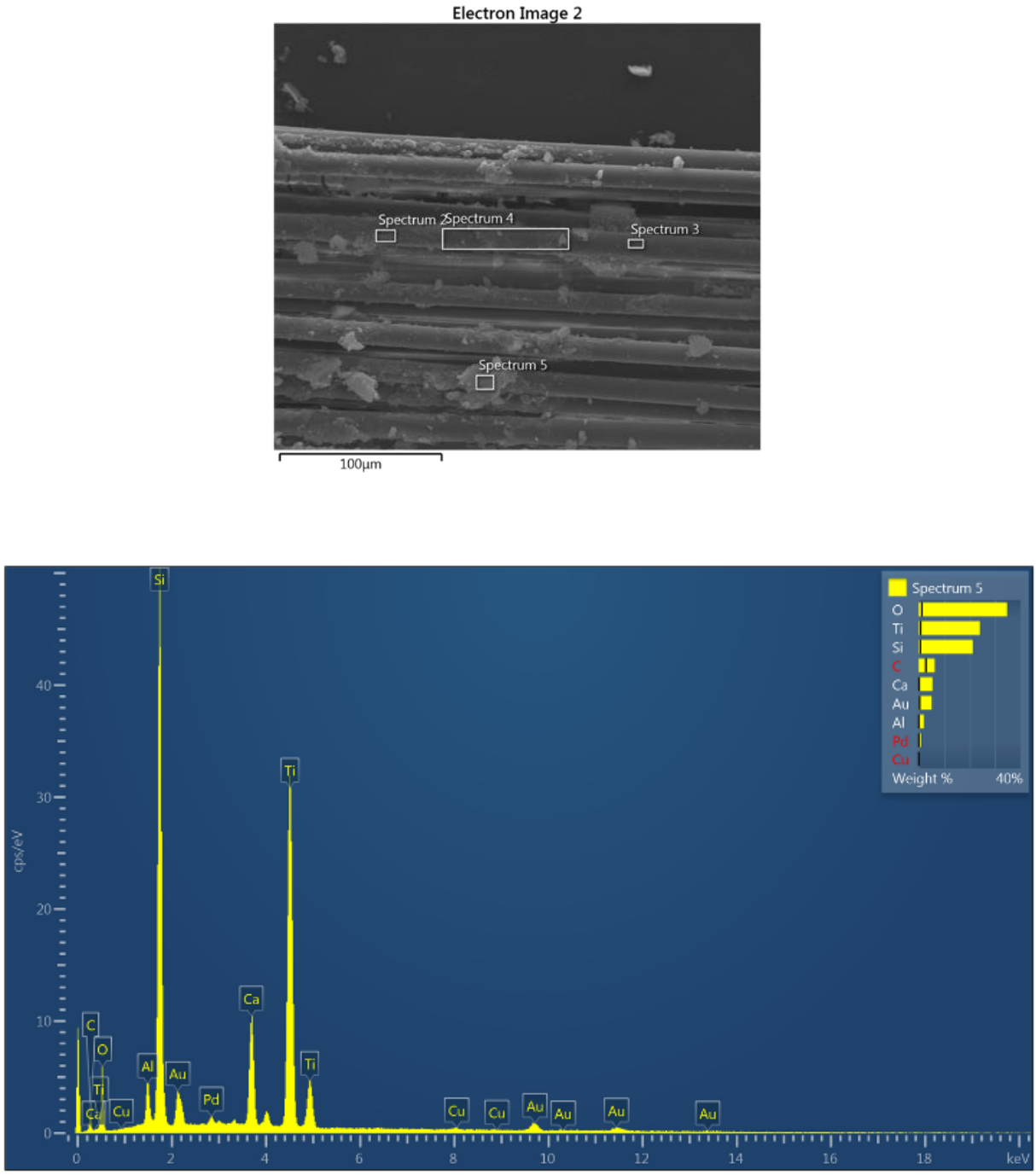


Slika 46 SEM i EDS analiza MWCNT.

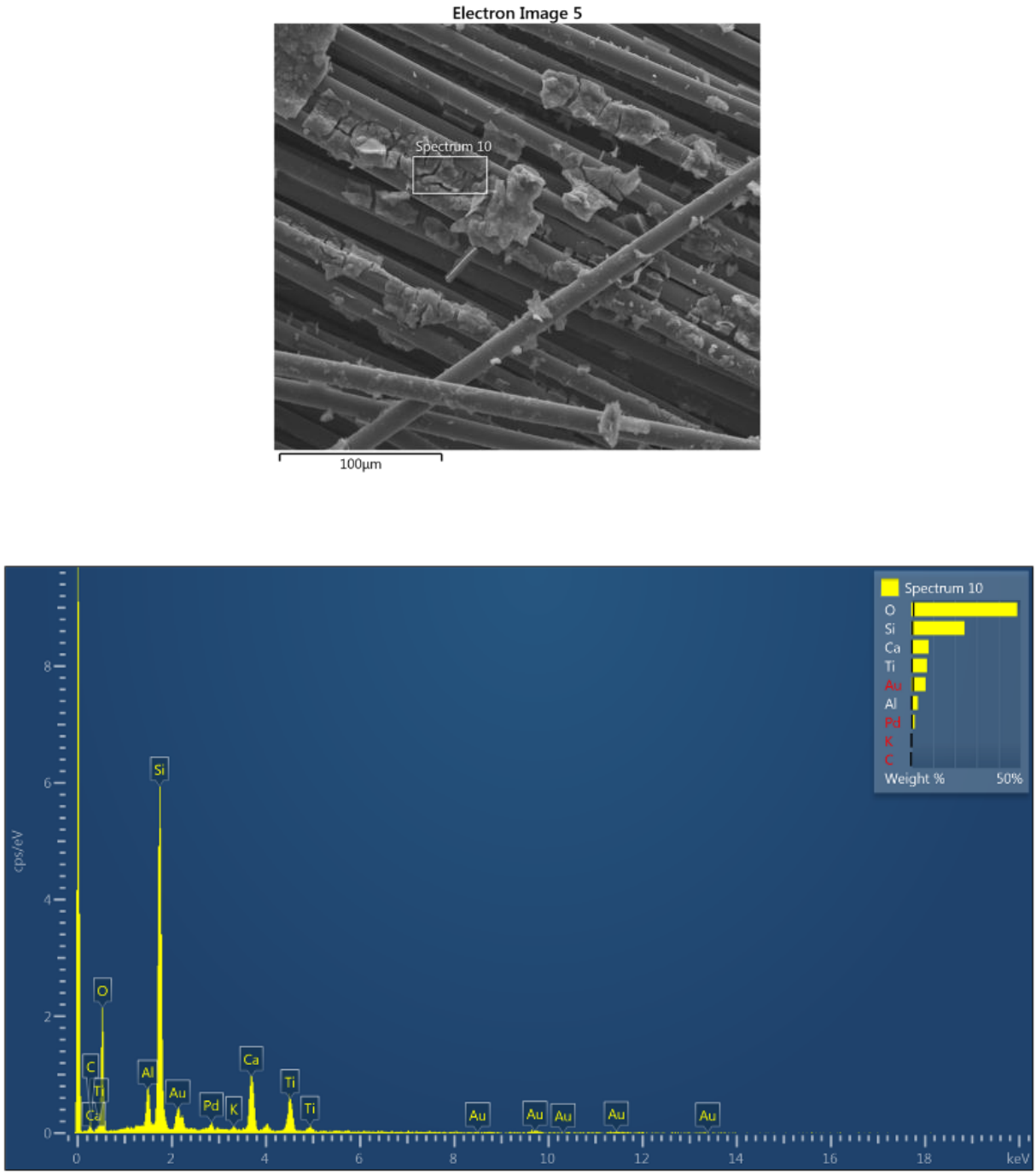
Na slikama 47 do 49 prikazani su rezultati SEM i EDS analize pripremljenih fotokatalizatora.



Slika 47 SEM i EDS analiza TiO_2 nanesenog na staklena vlakna.



Slika 48 SEM i EDS analiza TiO_2 s 10 mas.% MWCNT.



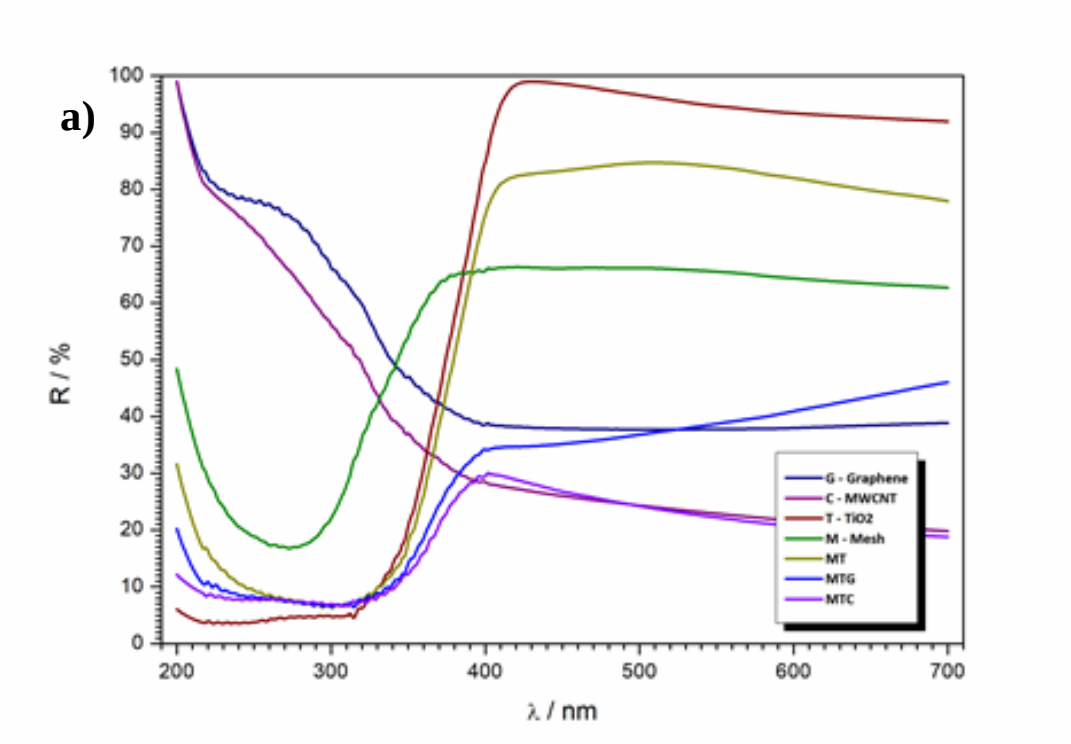
Slika 49 SEM i EDS analiza TiO_2 i 5 mas.% GO.

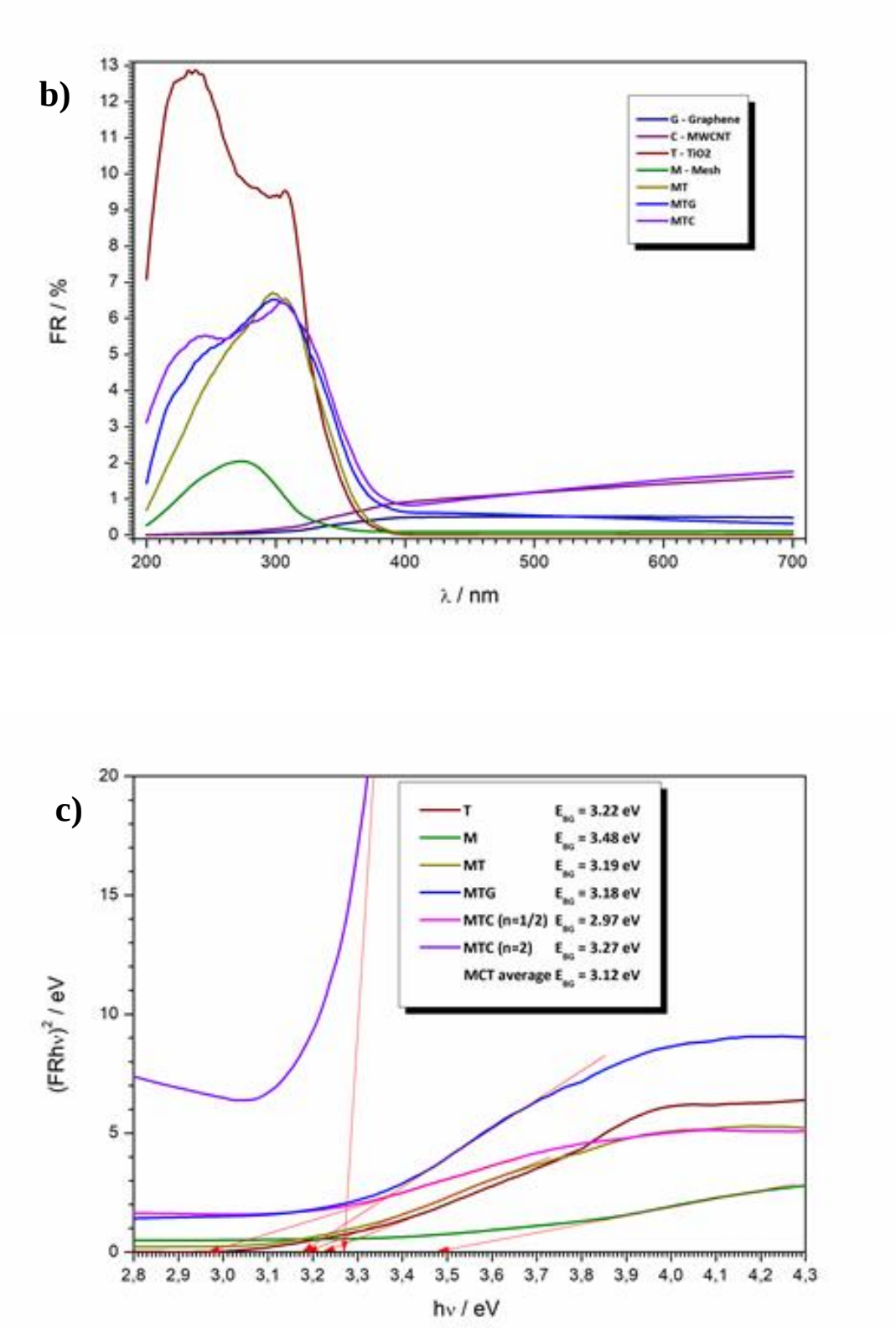
SEM i EDS analiza je provedena na uzorcima pripremljenih fotokatalizatora s TiO_2 (slika 47) i onima koji su pokazali najbolja fotokatalitička svojstva, TiO_2 s 10 mas.% MWCNT

(slika 48) i TiO_2 s 5 mas.% GO (slika 49). EDS analizom je utvrđena prisutnost polaznih tvari na svim pripravljenim fotokatalizatorima što ukazuje na uspješnost korištenja sol-gel postupka za nanošenje na staklenu mrežicu. Važno je napomenuti da se uočava aglomeracija kod uzorka s 5 mas. % GO (slika 49) odnosno smanjenja površine fotokatalizatora što je u korelaciji s rezultatima manje fotokatalitičke aktivnosti dobivenih u poglavlju 4.1 slika 39

4.3 UV-Vis spektrometrija - energije zabranjene zone

DRS UV-Vis spektri prikazani su prikazani na slici 50 a), primjena Kubelka-Munk funkcije 50 b) te Tauc dijagram za čiste tvari i pripravljene fotokatalizatore 50 c).





Slika 50 a) DRS UV-Vis spektri, b) Kubelka-Munk spektri refleksije i c) Tauc dijagram za čiste tvari i fotokatalitičke kompozite na staklenoj mreži.

Iz DRS UV-Vis rezultata prikazanih na slici 50 a je vidljivo da se uzorci jasno razlikuju po svojim DRS spektrima te svi pokazuju fotoapsorpciju u rasponu između 250 – 400 nm. Uzorci bazirani na grafen oksidu (GO) i višeslojnim ugljičnim nanocijevima (MWCNT) pokazuju apsorpciju za vodljive materijale, a TiO_2 apsorpciju karakterističnu za poluvodiče.

Za sve kompozite staklena mrežica / TiO_2 (MT), staklena mrežica / TiO_2/ GO (MTG) i staklena mrežica / TiO_2 / MWCNT nanocijevi (MTC) primijenjena je Kubelka-Munk funkcija za relativno povećanje apsorpcijskih vrpci različitih uzoraka (slika 50 b). Kako bi se procijenio tip i opseg prijelaza u sastojcima i kompozitima te odredio razmak između zabranjenih zona, primijenjena je Tauc jednadžba. Naime, opće je prihvaćeno da anatas prolazi kroz neizravne dopuštene prijelaze (n=1/2) (energija zabranjene zone od 3,2 eV). Isto vrijedi i za staklo (n=1/2) (razmak blizu vrijednosti od 3,85 eV). Među tvarima na bazi ugljika, MWCNT pokazuje izravne dopuštene prijelaze (n=2) (energija zabranjene zone od 2,9 do 3,6 eV), dok GO pokazuje izravne zabranjene prijelaze (n=2/3) (sličan raspon vrijednosti zabranjene zone).

Razmaci pojasa određeni iz Tauc dijagrama (slika 50 c) pokazuju 3,22 i 3,48 eV za TiO_2 i staklenu mrežicu (M). Za kompozite su testirani različiti prijelazi i odabrani su oni koji najbolje opisuju fotokatalitičko ponašanje uzorka. Za MT su odabrani neizravni dopušteni prijelazi i izračunate vrijednosti razmaka pojasa od 3,19 eV. Unutar pogreške u izračunu može se zaključiti da potpuna vrijednost ovisi o razmaku pojasa anatasa, tj. razmak između pojaseva TiO_2 dominira u MT kompozitu.

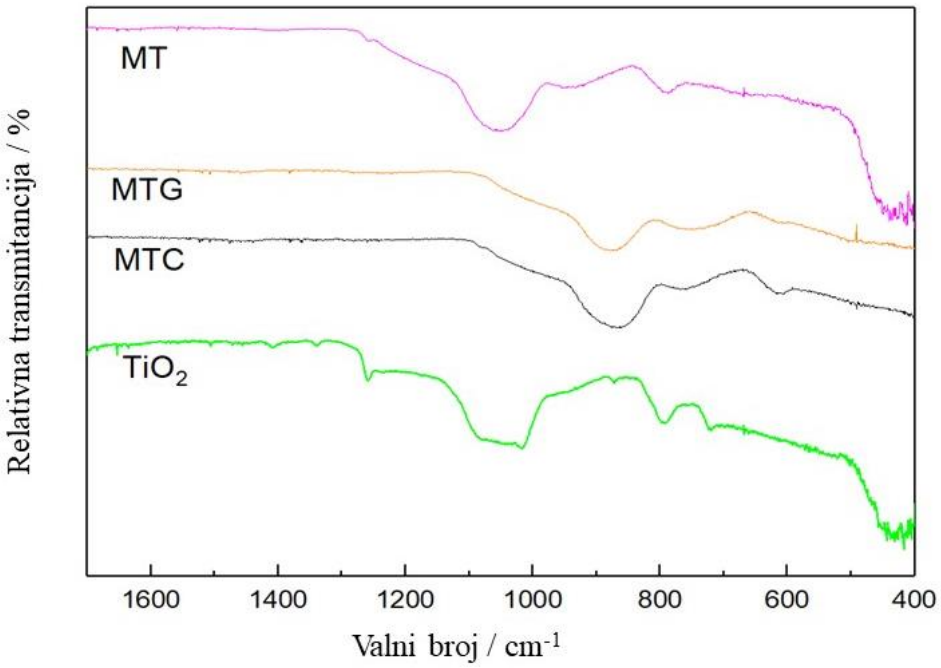
Za MTG odabrani su direktni zabranjeni prijelazi i izračunata vrijednost razmaka između pojaseva od 3,18 eV. Ta vrijednost ukazuje da je pripremom kompozita postignut sinergijski fotokatalitički učinak.

U MTC kompozitu situacija se ne može jasno razlikovati. Za slučaj izravnih dopuštenih prijelaza (dominacija MWCNT), izračunata vrijednost razmaka pojasa je 3,27 eV. Za slučaj neizravnih dopuštenih prijelaza (dominacija anatasa), izračunata vrijednost razmaka pojasa je 2,97 eV. Točna vrijednost može se očekivati između, otprilike 3,12 eV. Te vrijednosti upućuju na to da je pripremom kompozita postignut značajan sinergijski fotokatalitički učinak.

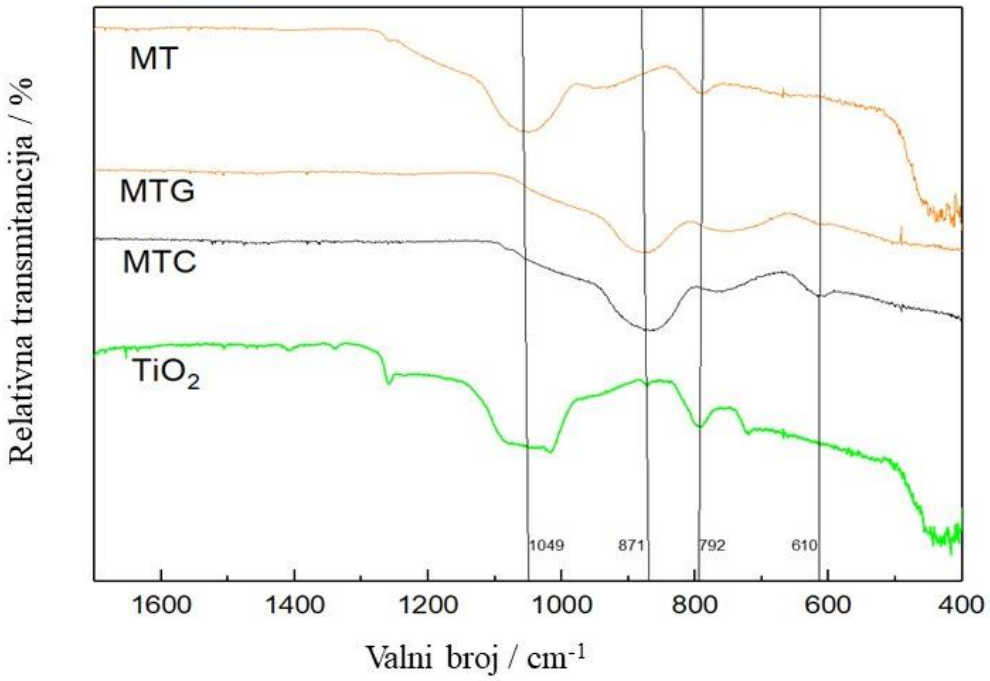
Svi rezultati su u skladu s prethodno provedenim analizama.

4.4 FTIR spektrometrija

Na slikama 51 i 52 prikazani su rezultati FTIR analize TiO_2 i imobiliziranih fotokatalizatora na staklenu mrežicu.



Slika 51 Rezultati FTIR analize imobiliziranih fotokatalizatora na staklenu mrežicu.

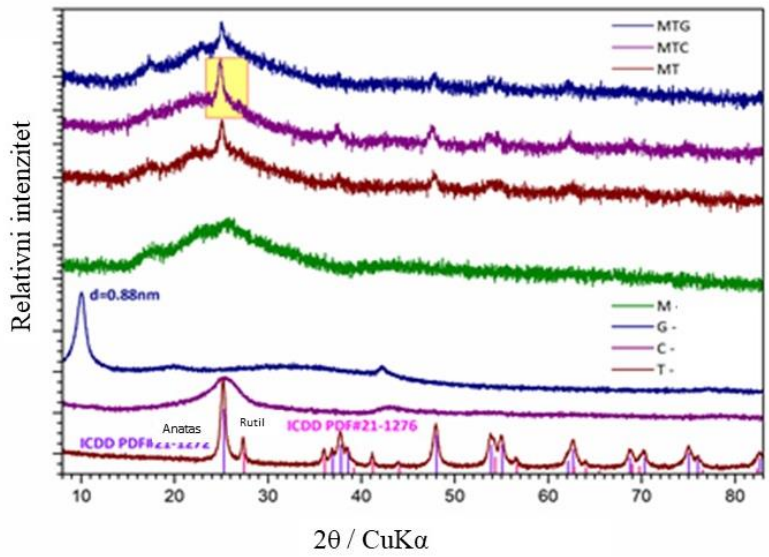


Slika 52 Rezultati FTIR analize imobiliziranih fotokatalizatora na staklenu mrežicu sa karakterističnim vrhovima.

FTIR spektrometrijom dokazana je prisutnost skupina Si-O-Si, Ti-O-Ti, Ti-O-Si veza (slika 51). Kod uzorka TiO_2, MTG, MTC i MT(slika 52) vrhovi na 792 cm^{-1} karakteristični su za O-Ti-O vezu, te vrh na 610 cm^{-1} karakterističan je za Ti-O-Ti vezu [130][131]. Vrh kod uzoraka MT, MTG, MTC i TiO_2 na 871 cm^{-1} ukazuje na Ti-O-Si, Si-O-, Si-OH veze [132][133][134]. U uzorcima MT, MTG, MTC i TiO_2 vrh na 1049 cm^{-1} ukazuje na Si-O-Si vezu [133][135] [136]. Postojanje Ti-O-Si se može pripisati vezanju silana s TiO_2 te Si-O-Si s druge strane na vezanje silana sa staklenom mrežicom što može ukazivati na postojanje kemijske povezanosti TiO_2 na nosač pomoću silana. To potvrđuje mogućnost primjene sol-gel postupka u pripremi ove vrste fotokatalizatora.

4.5 Rendgenska difrakcijska analiza

Rezultati rendgenske difrakcijske analize polaznih tvari i pripremljenih fotokatalizatora prikazani su slikom 53.



Slika 53 Difraktogrami fotokatalitičkih sastojaka i fotokatalitičkih kompozita na staklenoj mrežici.

Uzorci pokazuju tipične difraktograme za odgovarajuće sastave (slika 53). Dobiveni rezultat XRD analize za staklene mrežice (M) je tipičan za višefaznu staklastu fazu. Uočavaju se široki preklapajući pikovi amorfne faze. Difraktogram grafen oksida (G) je tipičan za 2D strukturirani materijal, pokazuje vrh ugljika (003) i drugi signal iz ugljičnih ploča. Kod višeslojnih ugljičnih nanocijevi (C), svojstveno za materijal s cjevastom strukturom, vide se samo slabi signali ugljikovih ploča u obliku cijevi. TiO_2 (T) P25, pokazuje pretežno anatas (ICDD eng. *International Centre for Diffraction Data* PDF#21-1272) kao glavnu fazu i rutil (ICDD PDF#21-1276) kao sporednu fazu. Kompozitni uzorci pokazuju ponašanje koje nije samo zbroj svojstava sastojaka.

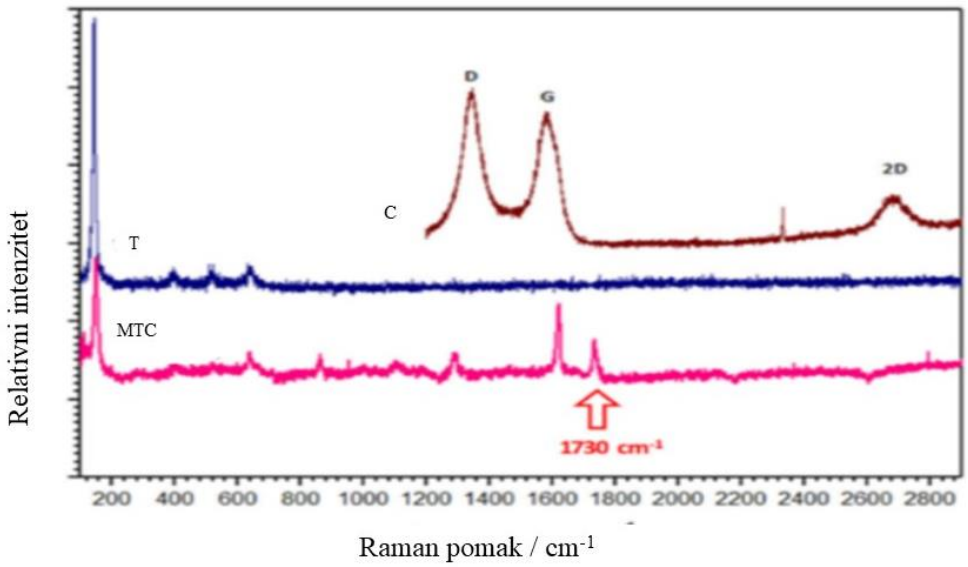
Kod uzorka staklena mrežica / TiO_2 (MT) vidljive su i anatasna i rutilna faza, a signal faze titana bi trebao biti najjači za ovaj kompozit, međutim signal je jači nego u uzorku MTG, ali ne i od MTC.

Za uzorak staklena mrežica / TiO_2 / GO (MTG) slojevita konfiguracija grafena nije vidljiva što može biti zbog promjene u geometriji listova. Prisutnost titanovih faza je slaba, ali još uvijek očita.

Inicijalno slab MWCNT signal za uzorak staklena mrežica / TiO_2 / MWCNT (MTC) se ne može potvrditi na staklenoj mrežici zbog preklapanja sa signalom same mrežice. Zanimljivo je da faze titana pokazuju najjači signal. To može biti posljedica interakcije doprinosa specifične površine i geometrijske konfiguracije cjevastih struktura na bazi ugljika (MWCNT) i fotokatalitičkog doprinosa fotokatalizatora (anatasa i rutila). Naime, čini se da kompozit konfiguriran na takav način omogućuje sinergijsko iskorištavanje učinkovitosti anatasa i rutila na fotokonverziju korištenjem MWCNT specifične površine. Takvo sinergijsko korištenje svojstava titana i ugljika također bi trebalo dati najbolja fotokatalitička svojstva.

4.6 Raman spektrometrija

Rezultati Mikro-Raman spektrometrije prikazani su na slici 54.

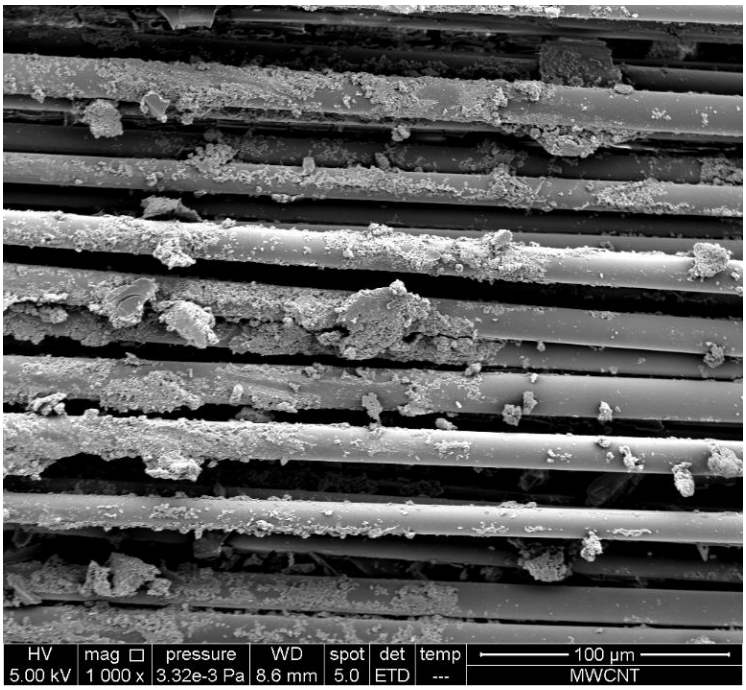


Slika 54 Raman spektri fotokatalitičkih sastojaka i fotokatalitičkih kompozita na staklenoj mrežici [137].

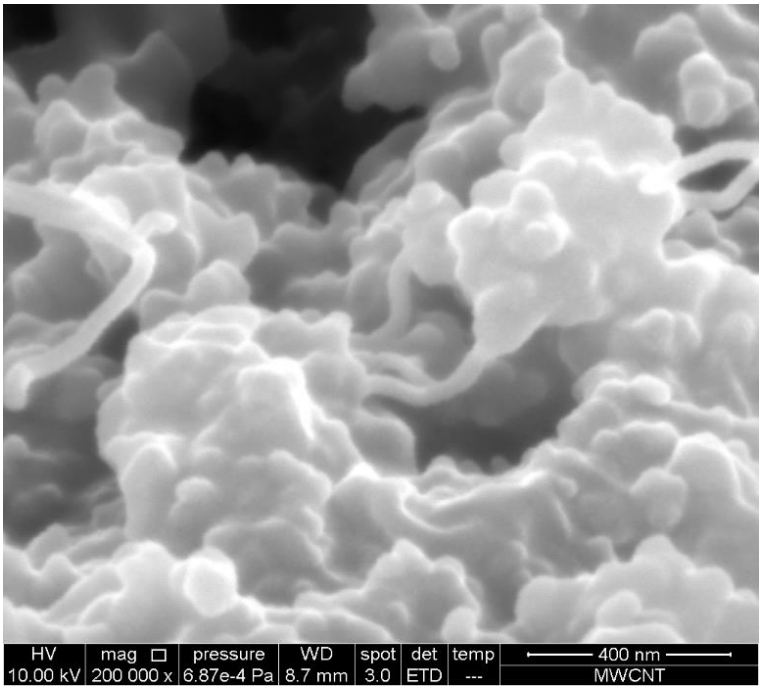
Mreža od staklenih vlakana ne prikazuju Ramanove pojaseve (nije prikazano na slici 54). Uzorak čistog MWCNT (C) pokazao je karakteristične G, D vršni i 2D (ili G') pojaseve (dvofononski proces drugog reda), na 1340, 1580 i 2680 cm^{-1}, karakteristično za ugljične nanocijevi. Uzorak TiO_2 (T) pokazao je karakteristične pojaseve za TiO_2 na 148, 286, 399 i 633 cm^{-1} karakteristične za anatas, s vrlo slabim pojasom na 286 cm^{-1}, koja pripada rutilu [138][137]. Pojas TiO_2 dominira kompozitnim uzorkom (TiO_2 / MWCNT). Za TiO_2 / MWCNT, pojas uzorka povezane s MWCNT (D i G vrpce) su pogođene i pojavljuju se na 1290 i 1620 cm^{-1}. Novi pojas primijećena je na 1730 cm^{-1} zbog preraspodjele ugljičnih vezivanje zbog specifičnog vezivanja MWCNT na površinu mreže. Pojava vrpce na 1730 cm^{-1} je prilično vjerojatna u smislu postizanja kemijskih veza između sastojaka TiO_2 / MWCNT u uzorku.

Vezanje TiO_2 i MWCNT imobiliziranih na mrežica od staklenih vlakana potvrđena je i SEM analizom (slika 55) što je u skladu i s rezultatima dobivenim UV-VIS DRS, FTIR i XRD analizom.

a)



b)



Slika 55 Imobilizirani slojevi TiO_2 i MWCNT pri povećanju od a) 1000 x i b) 200 000 x.

Postignuta je sinergija svojstava TiO_2 i MWCNT što je uzrokovalo dobivanje fotokatalizatora aktivnijeg u vidljivom dijelu spektra te kao takvim pogodnim za fotokatalizu uz Sunčevo zračenje. U provedbi su istraživanja u kaskadnim i cjevastim reaktorima kako i za tekuću tako i za plinovitu fazu.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je dizajniranje / priprava i karakterizacija imobiliziranih fotokatalizatora TiO_2, TiO_2 / MWCNT i TiO_2 / GO na nosač mrežicu od staklenih vlakana, te istraživanje utjecaja na fotokatalitičku aktivnost u cilju dobivanja fotokatalizatora koji se mogu koristiti za uklanjanje mikronečišćujućih tvari uz korištenje sunčeve svjetlosti. Iz istraživanja koja su provedena mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- Mrežica od staklenih vlakana može se koristiti kao jeftini nosač fotokatalizatora koji se lako oblikuje u željeni oblik i dimenzije ovisno o veličini reaktora.
- Imobilizacija fotokatalizatora na mrežicu od staklenih vlakana može se provest sol-gel postupkom.
- Za imobilizaciju TiO_2 na mrežicu od staklenih vlakana korištene su dvije različite tehnike sušenja: pomoću mikrovalova različitih snaga i klasično sušenje. Ispitana je fotokatalitička aktivnost pripremljenog fotokatalizatora razgradnjom modalne otopine salicilne kiseline. Iz rezultata je vidljivo da mikrovalno sušenje negativno utječe na fotokatalitičku aktivnost zbog nastajanja većih nakupina fotokatalizatora što smanjuje njegovu aktivnu površinu i dolazi do lakšeg otpadanja imobiliziranog fotokatalizatora, a što je potvrđeno SEM analizom.
- Zbog lošijih rezultata fotokatalitičke aktivnosti mikrovalovi nisu korišteni kod pripreme kompozita fotokatalizatora TiO_2 / MWCNT i TiO_2 / GO.
- Pripremljeni su fotokatalizatori s različitim udjelima MWCNT (1,5, 5, 10, 25, 50 i 100 mas.% u odnosu na masu TiO_2) kako bi se ispitao utjecaj MWCNT na fotokatalitičku razgradnju. Najbolji rezultati fotokatalize su dobiveni kod primjene TiO_2 s 10 mas.% MWCNT u odnosu na čisti TiO_2.
- Na temelju rezultata s MWCNT pripremljeni su fotokatalizatori s različitim udjelima GO (5, 10, i 25 mas.%). Utvrđeno je da GO negativno utječe na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 što se može objasniti nastajanjem aglomerata fotokatalizatora vezanog na staklena vlakna te manjom aktivnom površinom i slabijim prodiranjem Sunčevog zračenja kao i činjenicom da GO ima puno manju elektrovodljivost u usporedbi s MWCNT.
- SEM i EDS analizom potvrđeno je uspješno vezanje TiO_2, TiO_2 i GO odnosno TiO_2 i MWCNT na mrežicu od staklenih vlakana.
- Utvrđeno je da starenje fotokatalizatora u vodi do 2 te na zraku do 6 mjeseci, ne utječe značajno na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora te dolazi do vrlo blagog pada aktivnosti, što može biti uzrokovano smanjenjem broja aktivnih

mjesta uslijed adsorpcije tvari iz modalne otopine. Uočeno je, da kod starenja u vodi, između 2 i 4 mjeseca dolazi do bubrenja te odvajanje vezanog sloja fotokatalizatora od staklene mrežice. Iz rezultata starenja može se zaključiti da je moguća višekratna uporaba pripremljenih fotokatalizatora bez značajnog opadanja njegove aktivnosti.

- UV-Vis analizom određivanjem zabranjenih zona uzorci bazirani na GO i MWCNT pokazuju apsorpciju za vodljive materijale, a TiO_2 apsorpciju karakterističnu za poluvodiče. Za mrežicu s TiO_2 izračunata je vrijednost razmaka pojasa od 3,19 eV, a kod mrežice s TiO_2 / GO od 3,18 eV. U uzorku s TiO_2 / MWCNT je izračunata najniža vrijednost 3,12 eV što ukazuje da je pripremom kompozita postignut sinergijski fotokatalitički učinak koji omogućuje bolju primjenu kod Sunčevog zračenja.
- FTIR spektrometrijom dokazana je prisutnost Si-O-Si, Ti-O-Si veza kod svih pripravljenih fotokatalizatora na mrežicama. Postojanje Ti-O-Si se može pripisati vezanju silana s TiO_2 te Si-O-Si silana sa staklenom mrežicom što ukazuje da je došlo do stvaranja kemijske veze TiO_2 s nosačem, odnosno staklenom mrežicom.
- Rendgenskom difrakcijskom analizom najinteresantniji rezultati su dobiveni za mrežicu s TiO_2 / MWCNT. Slab MWCNT signal se ne može potvrditi na staklenoj mrežici zbog preklapanja sa signalom same mrežice. Faza titana pokazuju najjači signal što može biti posljedica interakcije doprinosa specifične površine i geometrijske konfiguracije cjevastih struktura MWCNT i fotokatalitičkog doprinosa fotokatalizatora TiO_2 što bi trebalo dati najbolja fotokatalitička svojstva.
- Rezultati Raman spektrometrije za TiO_2 / MWCNT ukazuju na pojavu vrpce na 1730 cm^{-1} što je prilično vjerojatna u smislu postizanja kemijskih veza između sastojaka u TiO_2 / MWCNT uzorku.
- Vezanje TiO_2 i MWCNT imobiliziranih na mrežica od staklenih vlakana potvrđena je i SEM analizom što je u skladu s rezultatima dobivenim UV-VIS DRS, FTIR i XRD analizom.
- Ostvarena je sinergija svojstava TiO_2 i MWCNT što je uzrokovalo dobivanje fotokatalizatora aktivnijeg u vidljivom dijelu spektra te kao takvim pogodnim za fotokatalizu uz Sunčevo zračenje.

Postignut je predloženi znanstveni doprinos po svim točkama; uspješno je provedena imobilizacija sol-gel postupkom, razvijena je nova metoda dobivanja kompozita, istražen je utjecaj mikrovalova na pripremu i uspješno su korištene ugljične nanocijevi i grafen oksid u pripremi imobiliziranog fotokatalizatora te je ispitan njihov utjecaj na fotokatalizu.

U provedbi su preliminarna istraživanja pripremljenih fotokatalizatora u većem mjerilu na dva različita pilot reaktora uklanjanjem mikroonečišćivala fotokatalizom u tekućoj i plinskoj fazi. Daljnji smjer istraživanja bi bio ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti na različite mikroonečišćujuće tvari te ispitivanje primjene u zadnjim fazama pročišćavanja otpadnih voda i pripremi voda za ljudsku potrošnju.

LITERATURA

[1] N. R. Khalid, A. Majid, M. B. Tahir, N. A. Niaz, and S. Khalid, "Carbonaceous-TiO2 nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review," *Ceramics International*. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.143.

[2] J. Schneider *et al.*, "Understanding TiO2photocatalysis: Mechanisms and materials," *Chemical Reviews*. 2014, doi: 10.1021/cr5001892.

[3] Y. Luo *et al.*, "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Science of the Total Environment*. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

[4] P. M. Thomas and G. D. Foster, "Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through THE wastewater treatment process," *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, doi: 10.1897/04-144R.1.

[5] C. Di Iaconi *et al.*, *Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies*. 2017.

[6] J. Altmann, A. S. Ruhl, F. Zietzschmann, and M. Jekel, "Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment," *Water Res.*, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.02.025.

[7] B. Plavac, I. Grčić, I. Brnardić, V. Grozdanić, and S. Papić, "Kinetic study of salicylic acid photocatalytic degradation using sol–gel anatase thin film with enhanced long-term activity," *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2017, doi: 10.1007/s11144-016-1090-x.

[8] H. D. Traid, M. L. Vera, A. E. Ares, and M. I. Litter, "Porous Titanium Dioxide Coatings Obtained by Anodic Oxidation for Photocatalytic Applications," *Procedia Mater. Sci.*, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.05.038.

[9] D. Mukherjee, S. Barghi, and A. K. Ray, "Preparation and characterization of the TiO2 immobilized polymeric photocatalyst for degradation of aspirin under UV and solar light," *Processes*, 2014, doi: 10.3390/pr2010012.

[10] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions," *Adv. Environ. Res.*, 2004, doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.

[11] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, and M. Fan, "Review of the progress in preparing nano TiO2: An important environmental engineering material," *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.09.023.

[12] G. Lusvardi, C. Barani, F. Giubertoni, and G. Paganelli, "Synthesis and characterization

of TiO2 nanoparticles for the reduction of water pollutants," *Materials (Basel).*, 2017, doi: 10.3390/ma10101208.

[13] S. Souzanchi, F. Vahabzadeh, S. Fazel, and S. N. Hosseini, "Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO2 on stainless steel support for phenol degradation," *Chem. Eng. J.*, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.123.

[14] I. Ivanova *et al.*, "Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO 2 coated metal substrates," *Catal. Today*, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.12.019.

[15] J. Gomes, B. Maniezo, P. Alves, P. Ferreira, and R. C. Martins, "Immobilization of TiO2 onto a polymeric support for photocatalytic oxidation of a paraben's mixture," *J. Water Process Eng.*, vol. 46, p. 102458, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102458.

[16] Y. Indriani, A. S. A. P. Sutanti, M. Ayuningtyas, and H. Widiyandari, "A Brief Review: Immobilization of TiO2 Photocatalyst Materials on Supporting Surfaces for Degradation of Organic Pollutants," *Mater. Sci. Forum*, vol. 1044, pp. 153–161, 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1044.153.

[17] Q. Yin, J. Xiang, X. Wang, X. Guo, and T. Zhang, "Preparation of highly crystalline mesoporous TiO2 by sol–gel method combined with two-step calcining process," *J. Exp. Nanosci.*, 2016, doi: 10.1080/17458080.2016.1189097.

[18] E. Konduracka, "A link between environmental pollution and civilization disorders: A mini review," *Reviews on Environmental Health*. 2019, doi: 10.1515/reveh-2018-0083.

[19] F. O. Ajibade *et al.*, "Environmental pollution and their socioeconomic impacts," in *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*, 2021.

[20] M. O. Barbosa, N. F. F. Moreira, A. R. Ribeiro, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, "Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495," *Water Research*. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.02.047.

[21] R. Tröger, P. Klöckner, L. Ahrens, and K. Wiberg, "Micropollutants in drinking water from source to tap - Method development and application of a multiresidue screening method," *Sci. Total Environ.*, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.277.

[22] D. O'Flynn *et al.*, "A review of pharmaceutical occurrence and pathways in the aquatic environment in the context of a changing climate and the COVID-19 pandemic," *Anal. Methods*, vol. 13, no. 5, pp. 575–594, 2021, doi: 10.1039/d0ay02098b.

[23] S. U. Gerbersdorf *et al.*, "Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats - Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination

strategies and risk management," *Environment International*. 2015, doi: 10.1016/j.envint.2015.03.011.

[24] J. Rogowska, M. Cieszynska-Semenowicz, W. Ratajczyk, and L. Wolska, "Micropollutants in treated wastewater," *Ambio*. 2020, doi: 10.1007/s13280-019-01219-5.

[25] S. Das, N. M. Ray, J. Wan, A. Khan, T. Chakraborty, and M. B. Ray, "Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes," in *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 2017.

[26] I. Varga, Đ. B. Luburić, B. S. Kolanović, I. Varenina, and N. Bilandžić, "Salicilna kiselina-lijek s različitim ljekovitim svojstvima," *Vet. Stanica*, vol. 49, no. 6, pp. 413–422, 2018.

[27] T. Delaney, "Salicylic Acid," 2010, pp. 681–699.

[28] M. Yadav, R. Gupta, and R. K. Sharma, "Chapter 14 - Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification," S. B. T.-A. in W. P. T. Ahuja, Ed. Elsevier, 2019, pp. 355–383.

[29] K. A. Yongabi, "Biocoagulants for Water and Waste Water Purification : a Review," *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 444–458, 2010.

[30] M. Elsayed Abdel-Raouf, N. E. Maysour, R. Kamal Farag, A.-R. Mahmoud Abdul-Raheim, and C. Author, "Wastewater Treatment Methodologies, Review Article," *Int. J. Environ. Agric. Sci.*, vol. 3, no. April, p. 18, 2019.

[31] D. Chen *et al.*, "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 268, p. 121725, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.

[32] C. E. W. Steinberg and A. Paul, "Photolysis," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds. Oxford: Academic Press, 2008, pp. 2724–2732.

[33] P. Sharma, L. Rani, A. S. Grewal, and A. L. Srivastav, "Chapter2 - Impact of pharmaceuticals and antibiotics waste on the river ecosystem: a growing threat," in *Ecological Significance of River Ecosystems*, S. Madhav, S. Kanhaiya, A. Srivastav, V. Singh, and P. Singh, Eds. Elsevier, 2022, pp. 15–36.

[34] M. Gągol, A. Przyjazny, and G. Boczkaj, "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review," *Chemical Engineering Journal*. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.049.

[35] M. K. Kim and K. D. Zoh, "Occurrence and removals of micropollutants in water environment," *Environ. Eng. Res.*, 2016, doi: 10.4491/eer.2016.115.

[36] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 219, pp. 189–207, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.

[37] J. A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J. A. Sánchez-Pérez, and F. Manzano-Agugliaro, "Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 1, 2020, doi: 10.3390/ijerph17010170.

[38] D. Tu and I. C. Sa, "Procesi fizikalne i kemijske obrade voda i njihova primjena u oružanim snagama," vol. 3, no. 1, pp. 59–97, 2019.

[39] M. A. Oturan and J. J. Aaron, "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 23, pp. 2577–2641, 2014, doi: 10.1080/10643389.2013.829765.

[40] Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.

[41] M. Umar and H. Abdul Aziz, "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water by Polyoxometalates," *Org. Pollut. -Monitoring, Risk Treat.*, pp. 195–208, 2013.

[42] M. Aamir *et al.*, "Contributors," in *Nanotechnology in the Beverage Industry*, A. Amrane, S. Rajendran, T. A. Nguyen, A. A. Assadi, and A. M. Sharoba, Eds. Elsevier, 2020, pp. xxi–xxvi.

[43] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, *Photocatalysis*. 2018.

[44] F. Parrino and G. Palmisano, "Highlights on recent developments of heterogeneous and homogeneous photocatalysis," *Molecules*, vol. 26, no. 1, pp. 5–7, 2021, doi: 10.3390/molecules26010023.

[45] L. Casella, "Volume Editor's Introduction," J. Reedijk and K. B. T.-C. I. C. I. I. (Second E. Poeppelmeier, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2013, pp. xxxvii–xxxviii.

[46] S. M. George, "Introduction: Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 475–476, May 1995, doi: 10.1021/cr00035a001.

[47] C. Belver, J. Bedia, A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, and J. J. Rodriguez,

Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. 2018.

[48] C. Byrne, G. Subramanian, and S. C. Pillai, "Recent advances in photocatalysis for environmental applications," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 3531–3555, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.07.080.

[49] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO2 photocatalysts: Advances in theory and experiments," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.

[50] J. Carbajo, M. Jiménez, S. Miralles, S. Malato, M. Faraldos, and A. Bahamonde, "Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices," *Chem. Eng. J.*, vol. 291, pp. 64–73, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.092.

[51] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 311–330, 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.08.028.

[52] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, "Morphology of a TiO2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases," *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, 2001, doi: https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316.

[53] T. Torimoto, Y. Aburakawa, Y. Kawahara, S. Ikeda, and B. Ohtani, "Light intensity dependence of the action spectra of photocatalytic reactions with anatase titanium(IV) oxide," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 1, pp. 220–224, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.077.

[54] M. Malakootian, A. Nasiri, and M. Gharaghani, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO 2 nanoparticles immobilized on a glass plate," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 207, pp. 1–17, Feb. 2019, doi: 10.1080/00986445.2019.1573168.

[55] L. Havlíková, D. Satinsky, and P. Solich, "Aspects of decontamination of ivermectin and praziquantel from environmental waters using advanced oxidation technology," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 21–28, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.039.

[56] S. Gora and S. Andrews, "Adsorption of natural organic matter and disinfection byproduct precursors from surface water onto TiO2 nanoparticles: pH effects, isotherm modeling, and implications for the use of TiO2 for drinking water treatment,"

Chemosphere, vol. 174, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.125.

[57] J. Xu, Z. Hao, Y. Zhang, Y. He, and W. Meng, "Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolvement," *Chemosphere*, vol. 99, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.069.

[58] X. Gao, Q. Guo, G. Tang, W. Peng, Y. Luo, and D. He, "Effects of inorganic ions on the photocatalytic degradation of carbamazepine," *J. Water Reuse Desalin.*, vol. 9, Apr. 2019, doi: 10.2166/wrd.2019.001.

[59] W. Chu, N.-Y. Gao, C. Li, and J. Cui, "Photochemical Degradation of Typical Halogenated Herbicide 2,4-D in Drinking Water with UV/H2O2/Micro-Aeration," *Sci. China-chemistry - SCI CHINA-CHEM*, vol. 52, pp. 2351–2357, Dec. 2009, doi: 10.1007/s11426-009-0132-x.

[60] A. Khlyustova, N. Sirotkin, T. Kusova, A. Kraev, V. Titov, and A. Agafonov, "Doped TiO2: The effect of doping elements on photocatalytic activity," *Mater. Adv.*, vol. 1, no. 5, pp. 1193–1201, 2020, doi: 10.1039/d0ma00171f.

[61] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J. L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, and R. Natividad, "W and Mo doped TiO2: Synthesis, characterization and photocatalytic activity," *Fuel*, vol. 198, pp. 31–41, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.005.

[62] H. Lindstrom, R. Wootton, and A. Iles, "High surface area titania photocatalytic microfluidic reactors," *AIChE J.*, 2007, doi: 10.1002/aic.11096.

[63] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.

[64] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO2 photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*. 2008, doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

[65] T. E. Doll and F. H. Frimmel, "Development of easy and reproducible immobilization techniques using TiO2 for photocatalytic degradation of aquatic pollutants," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 2004, doi: 10.1002/aheh.200400530.

[66] C. G. Silva and J. L. Faria, "Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO2 under UV irradiation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2008.12.015.

[67] Y. Liu, Y. Li, YuntaoWang, L. Xie, J. Zheng, and X. Li, "Sonochemical synthesis and

photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO2 for oxidation of toluene," *J. Hazard. Mater.*, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.088.

[68] P. By, "World ' s largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher Photocatalytic Membranes for Efficient Water Treatment."

[69] S. Babić, L. Ćurković, D. Ljubas, and M. Čizmić, "TiO2 assisted photocatalytic degradation of macrolide antibiotics," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 6, no. Figure 1, pp. 34–41, 2017, doi: 10.1016/j.cogsc.2017.05.004.

[70] W. S. Koe, J. W. Lee, and W. C. Chong, "An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane," *Colloid Interface Sci. J.*, 2019.

[71] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO2 using EPR," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, 2003, doi: 10.1021/jp0273934.

[72] N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, N. S. Jayakumar, and J. N. Sahu, "An overview on methods for the production of carbon nanotubes," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1186–1197, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.09.001.

[73] H. Sato and K. Hata, "Growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *New Diam. Front. Carbon Technol.*, vol. 16, pp. 163–176, Jan. 2006.

[74] R. Ruivo and N. Marques, "Photocatalytic activity of nanostructured for near-UV to visible water treatment," no. May, 2014.

[75] T. Maruyama, "Chapter 6 - Carbon nanotubes," in *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*, S. Thomas, C. Sarathchandran, S. A. Ilangovan, and J. C. Moreno-Piraján, Eds. Elsevier, 2021, pp. 299–319.

[76] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, and R. H. Hauge, "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 6, pp. 1157–1161, 2001, doi: 10.1021/jp003453z.

[77] Y. Cao *et al.*, "Review of Electronics Based on Single-Walled Carbon Nanotubes," *Top. Curr. Chem.*, vol. 375, no. 5, 2017, doi: 10.1007/s41061-017-0160-5.

[78] J. Hassan *et al.*, "arxive Water Dynamics in CNT NMR." Dec. 07, 2016.

[79] S. Vengurlekar and S. C. Chaturvedi, *Elevating toward a new innovation: Carbon nanotubes (CNTs)*. Elsevier Inc., 2019.

[80] R. Vajtai, *Springer handbook of nanomaterials*. 2013.

[81] K. Ahn, S.-M. Kim, and I. J. Yu, "Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT) Dispersion and Aerosolization with Hot Water Atomization without Addition of Any Surfactant," *Saf. Health Work*, vol. 2, no. 1, pp. 65–69, 2011, doi: https://doi.org/10.5491/SHAW.2011.2.1.65.

[82] B. Kumar, "Graphene- and Graphene Oxide-Bounded Metal Nanocomposite for Remediation of Organic Pollutants," in *Carbon-Based Material for Environmental Protection and Remediation*, 2020.

[83] M. B. M. da Silva, "Grafeno:," *Grafeno, innovación, derecho y Econ.*, vol. 68, pp. 137–146, 2019, doi: 10.2307/j.ctvr33b53.11.

[84] A. R. Urade, I. Lahiri, and K. S. Suresh, "Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review," *Jom*, vol. 75, no. 3, pp. 614–630, 2023, doi: 10.1007/s11837-022-05505-8.

[85] A. Tayel, A. R. Ramadan, and O. A. El Seoud, "Titanium dioxide/graphene and titanium dioxide/graphene oxide nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic applications for water decontamination," *Catalysts*. 2018, doi: 10.3390/catal8110491.

[86] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites," *Nano Mater. Sci.*, 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.

[87] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S. H. M. Jafri, and H. Li, "Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications," *Materials (Basel).*, vol. 15, no. 3, 2022, doi: 10.3390/ma15031012.

[88] "https://www.graphene-info.com/reduced-graphene-oxide-introduction." .

[89] O. J. Ajala, J. O. Tijani, M. T. Bankole, and A. S. Abdulkareem, "A critical review on graphene oxide nanostructured material: Properties, Synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 18, p. 100673, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100673.

[90] E. Jaafar, M. Kashif, S. K. Sahari, and Z. Ngaini, "Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO)," *Mater. Sci. Forum*, vol. 917 MSF, no. January, pp. 112–116, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112.

[91] B. Earp *et al.*, "Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 131, p. 110969, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110969.

[92] S. Gupta, R. Banu, C. Ameta, R. Ameta, and P. B. Punjabi, *Emerging Trends in the Syntheses of Heterocycles Using Graphene-based Carbocatalysts: An Update*, vol. 377, no. 3. Springer International Publishing, 2019.

[93] H. Yang, S. Wu, Y. Duan, X. Fu, and J. Wu, "Surface modification of CNTs and enhanced photocatalytic activity of TiO 2 coated on hydrophilically modified CNTs," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 3012–3018, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.029.

[94] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, and J. L. Faria, "Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO2 composite catalysts prepared by a modified sol-gel method," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 235, no. 1–2, pp. 194–199, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.02.027.

[95] K. Woan, G. Pyrgiotakis, and W. Sigmund, "Photocatalytic carbon-nanotube-Ti02 composites," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 2233–2239, 2009, doi: 10.1002/adma.200802738.

[96] U. Naknikham, *Aalborg Universitet MULTIFUNCTIONAL TITANIUM DIOXIDE-GRAPHENE OXIDE MATERIALS FOR WATER PURIFICATION Naknikham, Usuma*. 2019.

[97] L. Dufner, F. Ott, N. Otto, T. Lembcke, and F. Kern, "Immobilization of TiO2 Photocatalysts for Water Treatment in Geopolymer Based Coatings," *Catalysts*, vol. 13, no. 5. 2023, doi: 10.3390/catal13050898.

[98] S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi, and N. Taghavinia, "Immobilization of TiO2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, no. 1, pp. 53–62, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.015.

[99] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M. H. Rasoulifard, and A. R. Khataee, "Immobilization of TiO2 Nanopowder on Glass Beads for the Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye C.I. Direct Red 23," *J. Environ. Sci. Heal. Part A*, vol. 40, no. 8, pp. 1605–1617, Aug. 2005, doi: 10.1081/ESE-200060664.

[100] P. Lei *et al.*, "Immobilization of TiO2 nanoparticles in polymeric substrates by chemical

bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants," *J. Hazard. Mater.*, vol. 227–228, pp. 185–194, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.029.

[101] B. Tryba, "Immobilization of TiO2 and Fe–C–TiO2 photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 2, pp. 623–627, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.034.

[102] S. Yao, J. Li, and Z. Shi, "Immobilization of TiO2 nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants," *Particuology*, vol. 8, no. 3, pp. 272–278, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.03.013.

[103] A. J. Jafari, M. Moslemzadeh, A. Esrafili, and R. R. Kalantary, "Synthesis of new composite based on TiO2 immobilized in glass fibers for photo-catalytic degradation of chlorobenzene in aqueous solutions," *Environ. Res.*, vol. 204, p. 112018, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112018.

[104] S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, and N. Serpone, "Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO2 immobilized fiberglass cloth," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 2, pp. 117–129, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00330-7.

[105] Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Hanini, F. Kermiche, A. Taabouche, and K. Boukheddaden, "Structural and optical properties of TiO2 thin films grown by sol-gel dip coating process," *Mater. Sci. Pol.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–6, 2014, doi: 10.2478/s13536-013-0147-z.

[106] G. J. Owens *et al.*, "Sol-gel based materials for biomedical applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.

[107] S. G. Ullattil and P. Periyat, "Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide," pp. 271–283, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-50144-4_9.

[108] U. Schubert, "Part One Sol – Gel Chemistry and Methods," *Sol-Gel Handb. Synth. Charact. Appl.*, pp. 1–28, 2015.

[109] "http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf." .

[110] "https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/." .

[111] A. Abdullah and A. Mohammed, "Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,"

Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX, pp. 77–85, 2019.

[112] B. Faust, *Electron Microscopy u: Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*. 1997.

[113] Z. Chen and T. F. Jaramillo, "The Use of UV-visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor," *Dep. Chem. Eng. Stanford Univ.*, no. 10, pp. 1–18, 2017.

[114] R. Peymanfar, M. Yektaei, S. Javanshir, and E. Selseleh-Zakerin, "Regulating the energy band-gap, UV–Vis light absorption, electrical conductivity, microwave absorption, and electromagnetic shielding effectiveness by modulating doping agent," *Polymer (Guildf).*, vol. 209, p. 122981, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122981.

[115] D. Peak, "FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY," in *Encyclopedia of Soils in the Environment*, D. B. T.-E. of S. in the E. Hillel, Ed. Oxford: Elsevier, 2005, pp. 80–85.

[116] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, "Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques," in *Micro and Nano Technologies*, A. K. Shukla and S. B. T.-G. S. Iravani Characterization and Applications of Nanoparticles, Eds. Elsevier, 2019, pp. 303–319.

[117] Ž. Antić *et al.*, "Multisite luminescence of rare earth doped TiO 2 anatase nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 1064–1069, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.06.016.

[118] L. S. Chougala, M. S. Yatnatti, R. K. Linganagoudar, R. R. Kamble, and J. S. Kadadevarmath, "A simple approach on synthesis of TiO2 nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells," *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 9, no. 4, 2017, doi: 10.21272/jnep.9(4).04005.

[119] P. B. Raja, K. R. Munusamy, V. Perumal, and M. N. M. Ibrahim, "5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation," in *Micro and Nano Technologies*, H. M. N. Iqbal, M. Bilal, and T. A. B. T.-N.-B. : F. and A. Nguyen, Eds. Elsevier, 2022, pp. 57–83.

[120] P. S. Quinn and A. Benzonelli, "XRD and materials analysis," *Encycl. Archaeol. Sci.*, pp. 1–5, 2018.

[121] "https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KM_Rogina-Bauer.pdf (pristupljeno 01.02.2024)." .

[122] S. P. Mulvaney and C. D. Keating, "Raman Spectroscopy," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 12,

pp. 145–158, Jun. 2000, doi: 10.1021/a10000155.

[123] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2005.

[124] F. D. Hardcastle, "Raman Spectroscopy of Titania (TiO_2) Nanotubular Water-Splitting Catalysts," *J. Ark. Acad. Sci.*, vol. 65, 2011, doi: 10.54119/jaas.2011.6504.

[125] P. M. Martins *et al.*, "TiO2/graphene and TiO2/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study," *Compos. Part B Eng.*, vol. 145, pp. 39–46, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.015.

[126] T.-D. Nguyen-Phan *et al.*, "The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites," *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 226–232, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.060.

[127] H. M. Yadav and J.-S. Kim, "Solvothermal synthesis of anatase TiO2-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 123–129, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.133.

[128] H. Bai, J. Zhou, H. Zhang, and G. Tang, "Enhanced adsorbability and photocatalytic activity of TiO2-graphene composite for polycyclic aromatic hydrocarbons removal in aqueous phase," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 150, pp. 68–77, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.11.017.

[129] M. Faraldos and A. Bahamonde, "Environmental applications of titania-graphene photocatalysts," *Catal. Today*, vol. 285, pp. 13–28, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.029.

[130] M. B. Askari, Z. Tavakoli Banizi, M. Seifi, S. Bagheri Dehaghi, and P. Veisi, "Synthesis of TiO2 nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO2 nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO2/MWCNT nanocomposite," *Optik (Stuttg).*, vol. 149, pp. 447–454, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.09.078.

[131] S. S. Mali, C. A. Betty, P. N. Bhosale, and P. S. Patil, "Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT–TiO2 Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, p. M15, 2012, doi: 10.1149/2.004202jss.

[132] I. Brnardić, M. Huskić, P. Umek, A. Fina, and T. Holjevac Grgurić, "Synthesis of silane functionalized sodium titanate nanotubes and their influence on thermal and mechanical

properties of epoxy nanocomposite," *Phys. status solidi*, vol. 210, Nov. 2013, doi: 10.1002/pssa.201329281.

[133] I. Brnardić, M. Huskić, P. Umek, and T. H. Grgurić, "Sol–gel functionalization of sodium TiO2 nanotubes and nanoribbons with aminosilane molecules," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9459–9464, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.063.

[134] P. Benjak *et al.*, "Rubber Tiles Made from Secondary Raw Materials with Immobilized Titanium Dioxide as Passive Air Protection," *Processes*, vol. 11, p. 125, Jan. 2023, doi: 10.3390/pr11010125.

[135] N. Almeida *et al.*, "TiO2/graphene oxide immobilized in P(VDF-TrFE) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, Jul. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9986-4.

[136] M. B. Askari, Z. T. Banizi, S. Soltani, and M. Seifi, "Comparison of optical properties and photocatalytic behavior of TiO2/MWCNT, CdS/MWCNT and TiO2/CdS/MWCNT nanocomposites," *Optik (Stuttg).*, vol. 157, pp. 230–239, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.080.

[137] S. Malinowski, I. Presečki, I. Jajčinović, I. Brnardić, V. Mandić, and I. Grčić, "Intensification of Dihydroxybenzenes Degradation over Immobilized TiO2 Based Photocatalysts under Simulated Solar Light," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 21, 2020, doi: 10.3390/app10217571.

[138] A. Turković, M. Ivanda, A. Drašner, V. Vraneša, and M. Peršin, "Raman spectroscopy of thermally annealed TiO2 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 198, no. 1, pp. 199–205, 1991, doi: https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90338-X.

ŽIVOTOPIS

Igor Jajčinović rođen je 29. studenog 1990. godine u Sisku. Nakon osnovnoškolskog obrazovanja u Petrinji, upisuje Tehničku školu Sisak smjer ekološki tehničar. Nakon završene srednje škole upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer ekoinženjerstvo te ga završava 2015. godine. Nakon diplomiranja počinje raditi kao ispitivač u firmi ViZ grad d.o.o. na poslovima zaštite na radu, zašite od požara i zaštite okoliša. Od 2017. do siječnja 2023. godine radio je na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu kao asistent. Tijekom rada upisao je poslijediplomski doktorski studiji na Fakultetu strojarstva i brodogradnje smjer Metalurško inženjerstvo. Kao asistent je sudjelovao u izvođenju nastave na predmetima: Anorganska kemija, Kemija, Onečišćenje i zaštita tla, Održivo gospodarenje otpadom, Kemijske i biološke štetnosti i Najbolje raspoložive tehnike. Osim u nastavi sudjelovao je na nekoliko projekata kao što su Os-Mi Otpad i Sunce u službi razgradnje mikroončišćivala u vodama, VirtuLab te Projekt Centar za Ljevarstvo SIMET. Aktivno je sudjelovao u izradi završnih i diplomskih radova te u promociji znanosti na projektima Zelena knjižnica, Festival znanosti, Metalfest. Od siječnja 2023. godine radi u firmi BE-TO Brinje d.o.o. kao voditelj zaštite na radu i zaštite okoliša.

BIOGRAPHY

Igor Jajčinović was born on November 29, 1990 in Sisak. After primary school education in Petrinja, he enrolled in the Siska Technical School majoring in environmental technician. After finishing high school, he enrolled in the Faculty of Chemical Engineering and Technology majoring in eco-engineering, graduating in 2015. After graduation, he started working as an examiner at ViZ grad d.o.o. in occupational safety, fire protection and environmental protection. From 2017 to January 2023, he worked at the Faculty of Metallurgy of the University of Zagreb as an assistant. During his work, he enrolled in postgraduate doctoral studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, majoring in Metallurgical Engineering. As an assistant, he participated in teaching on courses: Inorganic Chemistry, Chemistry, Soil Pollution and Protection, Sustainable Waste Management, Chemical and Biological Hazards, Best Available Techniques. In addition to teaching, he participated in several projects such as Os-Mi Waste and Sun in the service of breaking down micro-purifiers in water, VirtuLab, Project Cetnter for Foundry SIMET. He actively participated in the creation of final and diploma theses, and in the promotion of science at the Green Library, Science Festival, and Metalfest. Since January 2023, he has been working in the company BE-TO Brinje d.o.o. as a manager of occupational safety and environmental protection.

POPIS PUBLIKACIJA

Radovi u časopisima

1. V. Mandić, I. Panžić, I. Brnardić**, I. Jajčinović**, and M. Mičetić, "Lateral and vertical evolution of the compositional and morphological profiles in nanostructured photocatalytic titania thin films," Appl. Surf. Sci., vol. 613, p. 156047, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156047.

2. K. Tolić Čop, **I. Jajčinović** et al., "Sorption Potential of Different Forms of TiO_2 for the Removal of Two Anticancer Drugs from Water," Appl. Sci., vol. 12, no. 9, 2022, doi: 10.3390/app12094113.

3. **I. Jajčinović**, A. Štrkalj, I. Brnardić, " Primjena imobiliziranog TiO_2 za uklanjanje Cu(II) iona" vol. 70, no. Ii, pp. 669–673, 2021. https://doi.org/10.15255/KUI.2020.081

4. I. Grčić, **I. Jajčinović** et al., "Ammonia and methane oxidation on TiO_2 supported on glass fiber mesh under artificial solar irradiation," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 28, no. 15, pp. 18354–18367, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-09561-y.

5. S. Malinowski, I. Presečki, **I. Jajčinović**, I. Brnardić, V. Mandić, and I. Grčić, "Intensification of Dihydroxybenzenes Degradation over Immobilized TiO_2 Based Photocatalysts under Simulated Solar Light," Appl. Sci., vol. 10, no. 21, 2020, doi: 10.3390/app10217571.

Radovi na konferencijama

1. L. Radetić, J. Marčec, A. Domitrek, **I. Jajčinović**, I. Grčić, I. Brnardić, Imidacloprid photocatalytic degradation under artificial and natural solar light with sol-gel immobilized TiO_2 and TiO_2/CNT // 1st ACDC 2023 BOOK of ABSTRACTS/ / Mandić, Vilko (ur.). Zagreb: 2023. str. 36 - 36

2. L. Radetić, **I. Jajčinović**, I. Brnardić, I. Grčić, J. Marčec, K. Miklec, Study of micropollutants photocatalytic degradation using TiO_2 and TiO_2/CNT in optimal reactor configuration // New Materials and Inventive Waste Water Treatment Technologies. Harnessing resources effectively through innovation/ / Babić, Sandra ; Mutavdžić-Pavlović, Dragama ; Kušić, Hrvoje (ur.). Zagreb: 2022. str. 74 – 74

3. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, L. Peharec, Bazaltna vlakna kao nosioc fotokatlizatora titan(IV) oksida // International Conference 19th Ružička days "TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY"/ / 2022. str. 1 – 1

4. L. Radetić, I. Grčić, J. Marčec, I. Brnardić, **I. Jajčinović**, Study of benzotriazoles photocatalytic degradation using TiO_2 and TiO_2/CNT in optimal reactor configurations from the process scale-up and life cycle of photocatalysts point of view // SPEA11 - Book of abstract/ / Fabri, Debora ; Bianco Prevot, Alessandra ; Laurenti, Enzo (ur.). Torino: 2022. str. 157 – 158

5. I. Brnardić, **I. Jajčinović**, K. Tolić Čop, I. Grčić, Photocatalytic properties comparison of sol-gel immobilized TiO_2, TiO_2/multiwall carbon nanotubes and TiO_2/graphene oxide on glass fiber mesh // The Fifteenth Annual Conference on the Challenges in Environmental Science and Engineering/ / Dubai: 2022. str. 87 – 87

6. **I. Jajčinović**, D.V. Lukšić, K. Tolić, I. Brnardić, T. Holjevac Grgurić, Influence of graphene oxide on photocatalytic properties of titan (IV) oxide // 18th Ružička days "TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY"/ / Jukić, Ante ; Ocelić Bulatović, Vesna ; Kučić Grgić, Dajana (ur.). Zagreb : Osijek: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2021. str. 207 – 213

7. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, M. Borošić, K.; Tolić, Impact of TiO_2 drying procedure on removal of micropollutants from water // 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE THE HOLISTIC APPROACH TO ENVIRONMENT/ / Štrkalj, A. ; Glavaš, Z. (ur.). Sisak: Udruga za promicanje cjelovitog pristupa okolišu, 2021. str. 207 – 215

8. **I. Jajčinović**, S. Pršić, K. Tolić, V. Špada, I. Brnardić, Aging of photocatalysts TiO_2, TiO_2 / multiwall carbon nanotubes and TiO_2 / graphene oxide in air // 27 HSKIKI : book of abstracts/ / Marković, Dean ; Meštrović, Ernest ; Namjesnik, Danijel ; Tomašić, Vesna (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2021. str. 368 – 368

9. K. Tolić, D. Mutavdžić Pavlović, M. Cvetnić, **I. Jajčinović**, Photocatalytic behavior of anticancer drugs: kinetic study and toxicity assesement // 27th Croatian meeting of chemists and chemical engineers, Book of Abstracts/ / 2021. str. 340 – 340

10. L. Radetić, J. Marčec, K. Miklec, I. Grčić, I. Brnardić, **I. Jajčinović**, Solar photocatalysis for air and water purification: environmental aspects quantification // Book of abstracts PTIM 2021/ / Lodeiro, Carlos ; Capelo-Martinez, Jose Luis , Santos, Hugo M. ; Oliveira, Elisabete (ur.). Caparica: 2021. str. 159 – 159

11. **I. Jajčinović**, D.V. Lukšić, K. Tolić, I. Brnardić, T. Holjevac Grgurić, Influence of graphene oxide on photocatalytic properties of titan IV) oxide 2020. str. 1 – 1

12. J. Marčec, M. Topić, P. Mrakužić, A. Radovan, L. Radetić, **I. Jajčinović**, I. Brnardić, I. Grčić, Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom - razgradnja amonijaka i metana // Knjiga sažetaka | Book of abstracts/ / Dejanović, Igor ; Vrsaljko, Domagoj ; Žižek, Krunoslav (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2020. str. 92 – 92

13. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, I. Grčić, K. Tolić , Primjena i utjecaj mikrovalova na imobilizaciju fotokatalizatora TiO_2 na nosač // 26 Skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem / 4. simpozij "Vladimir Prelog"/ / Galić, Nives ; Rogošić, Marko (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2019. str. 202 – 202

14. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, S. Kožuh, K. Tolić, The impact of multiwall carbon nanotubes on the photocatalytic properties of imobilizied TiO_2 // Coexistence of material science and sustainable technology in economic growth/ / Dolić, Natalija ; Brodara Zovko, Zdenka ; Begić Hadžipašić, Anita (ur.). Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2019. str. 247 – 254

15. **I. Jajčinović**, M. Borošić, I. Brnardić, I. Grčić, S. Kurajica, Usporedba priprave fotokatalizatora nanošenjem TiO_2 na nosač različitim metodama // Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based engineering/ / Dolić, Natalija ; Zovko Brodarac, Zdenka ; Begić Hadžipašić, Anita (ur.). Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2018. str. 135 – 143

16. T. Domanovac, **I. Jajčinović**, D. Kučić, M. Šabić, M. Vuković Domanovac, Anaerobic digestion of sewage sludge from the treatment of industrial waste water // 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem, Knjiga sažetaka/ / Šantić, Ana ; Đaković, Marijana (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2017. str. 228 – 228

Promocija znanosti

1. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, I. Grčić, Imobilizacija fotokatalizatora u svrhu pročišćavanja otpadnih voda. Sajam inovacija, 2022

2. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, M. Jajčinović, Fitoremedijacija - biljke i tlo, Zelena knjižnica, 2022

3. F. Kozina, **I. Jajčinović**, Razvoj proizvoda i usluga // CIKS Motivacijske radionice. 2021

4. B. Tubić Bulat, S. Brajčinović, F. Kozina, **I. Jajčinović**, (S)kul(p)tura // Festival Znanosti 2021. 2021

5. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, Tehnologije pročišćavanja otpadnih voda // Skok u znanost 2019. 2019

6. **I. Jajčinović**, I. Brnardić, Pogled u vodu, pogled u budućnost // Zelena knjižnica 2019. 2019

7. T. Novak, S. Brajčinović, **I. Jajčinović**, F. Kozina, 50 nijansi sivog … lijeva // Festival Znanosti. 2019

8. **I. Jajčinović**, Metali metali // Festival znanosti 2018. 2018

9. **I. Jajčinović**, D. Kučić, M. Šabić, M. Vuković Domanovac, E. Meštrović, Energija iz obrade otpada farmaceutske industrije // Sajam ideja 2015. 2015