

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marina M. Maletić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH
MATERIJALA KAO NOSAČA TITAN-DIOKSIDA
ZA UKLANJANJE ODABRANIH ORGANSKIH
ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA IZ VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marina M. Maletić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
CARBON MATERIALS AS TITANIUM DIOXIDE
CARRIER FOR REMOVAL OF THE SELECTED
ORGANIC POLLUTANTS FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor:

Dr Mila Laušević, redovni profesor u penziji
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Tatjana Đurkić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Ana Kalijadis, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

Dr Marija Vukčević, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Veliku zahvalnost dugujem dr Mili Laušević, pod čijim sam mentorstvom uradila doktorsku disertaciju, na stručnoj pomoći, uloženom trudu i vremenu, kao i korisnim savetima u toku izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Tatjani Đurkić na pruženim savetima i korisnim sugestijama u oblikovanju doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Mariji Vukčević na pomoći u toku osmišljavanja eksperimenata, korisnim sugestijama i bezrezervnoj pomoći pri realizaciji ove disertacije.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem dr Ani Kalijadis na pomoći prilikom sinteze materijala, kao i na ogromnoj pomoći, pažljivom iščitavanju i korisnim sugestijama i korekcijama.

Zahvaljujem se dr Antoniju Onjii na korisnim sugestijama koje mi je pružio tokom oblikovanja ovog rada.

Dr Anđeliki Bjelajac, naučnom saradniku Inovacionog centra TMF-a, na brojnim snimanjima na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Dr Jovani Ćirković, naučnom saradniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, na brojnim merenjima difuzno refleksione spektrometrije. Dr Aleksandri Dapčević, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, kao i Nikoli Iliću, istraživaču saradniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu na snimanjima vezanim za rendgensku difrakcionu analizu. Dr Zoranu Lauševiću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu na pomoći tokom pravljenja aparature za eksperimente vezane za karbon monolit.

Zahvaljujem se koleginicama sa Katedre za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta na pruženoj pomoći i podršci i kolegijalnosti, a posebno koleginicama iz Laboratorije za masenu spektrometriju.

Neizricivu zahvalnost dugujem mojoj porodici i prijateljima na pruženoj iskrenoj podršci i razumevanju tokom izrade doktorske disertacije.

Doktorsku disertaciju posvećujem svom tati Mići, koji bi bio najviše ponosan na svoju Minku.

Sinteza i karakterizacija ugljeničnih materijala kao nosača titan-dioksida za uklanjanje odabranih organskih zagađujućih materija iz vode

Rezime

Cilj ove doktorske disertacije je razvoj metode za dobijanje efikasnih kompozitnih fotokatalizatora, sa karbon monolitom i hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem titan-dioksida za uklanjanje organskih zagađujućih materija iz vode. Karbon monolit kao nosač fotokatalizatora impregnisan je česticama titan-dioksida primenom dve različite metode: metoda potapanja (eng. *dip-coating*), koja podrazumeva upotrebu vezivnog sredstva, i metoda bazirana na termičkom tretmanu karbon monolita nakon uranjanja u koncentrovani rastvor TiCl_4 (eng. *thermal treatment*). Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 , sintetisani su metodom hidrotermalne karbonizacije, polazeći od glukoze i titan izopropoksida kao prekursora ugljenika, odnosno titan-dioksida. Takođe, u cilju postizanja bolje fotokatalitičke aktivnosti u vidljivoj oblasti, kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 dopirani su azotom, dodavanjem rastvora melamina u polaznu reakcionu smešu. Dobijeni kompozitni materijali okarakterisani su sa aspekta specifične površine, prisustva površinskih kiseoničnih grupa, morfoloških i strukturnih karakteristika, kao i sa aspekta optičkih svojstava. Adsorpcione karakteristike dobijenih kompozita ispitane su praćenjem adsorpcije metilensko-plavog (MB), kao modela organske zagađujuće materije. Fotokatalitička aktivnost dobijenih materijala ispitana je uklanjanjem MB iz vodenog rastvora pod UV i vidljivim zračenjem. Nakon optimizovanja parametara fotokatalitičkog procesa ispitana je fotokatalitička efikasnost ugljeničnih kompozita u procesu uklanjanja odabranih lekova (diklofenak, azitromicin, doksiciklin, eritromicin, bromazepam, atorvastatin, amlodipin, cilazapril, klopidogrel) iz multikomponentnog vodenog rastvora. Za određivanje koncentracije odabranih lekova korišćena je metoda tačne hromatografije u kombinaciji sa tandem masenom spektrometrijom.

Kompoziti sa karbon monolitom kao nosačem TiO_2 dobijeni metodom termičkog tretmana pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost od kompozita dobijenih metodom potapanja, zbog odsustva vezivnog sredstva i bolje dostupnosti čestica TiO_2 . Takođe,

povećanje debljine diska karbon monolita dovodi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti usled povećavanja adsorpcije MB i količine deponovanog TiO₂. Prilikom ispitivanja kompozita na bazi hidrotermalnog ugljenika utvrđeno je da sa povećanjem koncentracije glukoze, tj. povećanjem sadržaja ugljenika u materijalu, dolazi do povećanja poroznosti i povećanja udela fotokatalitički aktivne anatas faze. Na osnovu dobijenih rezultata odabran je optimalan odnos prekursora za dobijanje kompozitnog fotokatalizatora, koji se pokazao najefikasniji za uklanjanje MB i odabranih lekova u UV oblasti. U procesu ponovnog korišćenja, odabrani kompozit je pokazao visoku efikasnost (81%) u uklanjanju MB i nakon 5 ciklusa korišćenja. Takođe, se pokazalo da se može efikasno primeniti i za fotokatalitičke procese koji se odvijaju u vidljivoj oblasti. Dopiranje azotom kompozitnih fotokatalizatora na bazi hidrotermalnog ugljenika, dovodi do promena u površinskim, strukturnim i optičkim karakteristikama kompozitnih fotokatalizatora. Međutim, promene u karakteristikama materijala ne dovode do značajnih razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti pri uklanjanju MB. Razlike u sadržaju azota značajno utiču na adsorpcione karakteristike, pa uzorak sa najmanjom količinom azota, pokazuje najveći adsorpcioni kapacitet, kao i bolju fotokatalitičku aktivnost u vidljivoj nego u UV oblasti u procesu uklanjanja MB. S druge strane, uvođenje veće količine melamina u reakcionu smešu dovodi do dobijanja visoko-efikasnog kompozitnog fotokatalizatora za uklanjanje lekova iz vodenih rastvora.

Ključne reči: karbon monolit, hidrotermalni ugljenik, titan-dioksid, adsorpcija, fotokatalitička aktivnost, metilensko-plavo, lekovi

Naučna oblast: Hemijske nauke

UDK broj:

Synthesis and characterization of carbon materials as a carrier of titanium dioxide for removal of the selected organic pollutants from water

Abstract

The main objective of this work was to develop appropriate preparation method in order to obtain TiO₂/carbon composites with the highest efficiency in removal of organic pollutants from the water. Carbon monolith and hydrothermal carbon were used as a titanium dioxide carrier for preparation of TiO₂/carbon composites.

Carbon monolith as a photocatalyst carrier is impregnated with particles of titanium dioxide using two methods: dip-coating method, which involves the use of a binder, and thermal treatment method. Composite photocatalysts with hydrothermal carbon as TiO₂ carrier were synthesized by hydrothermal carbonization, using glucose and titanium isopropoxide, as precursors of carbon and titania, respectively. Also, in order to achieve better photocatalytic activity under visible irradiation, the composite photocatalysts with hydrothermal carbon as TiO₂ carrier were doped with nitrogen by adding a melamine solution in the starting reaction mixture. The obtained composite materials are characterized from the aspect of the specific surface area, nature and amount of surface oxygen groups, morphological and structural characteristics, as well as from the aspect of optical properties. Adsorption characteristics of obtained composites were tested by adsorption of methylene blue (MB), as a model of organic pollutant. Photocatalytic activity of obtained materials under UV and visible irradiation was examined in the process of MB removal from polluted water. The photocatalytic efficiency of carbon composites in the removal of selected drugs (diclofenac, azithromycin, doxycycline, erythromycin, bromazepam, atorvastatin, amlodipine, cilazapril, clopidogrel) from multicomponent solution was tested using previously optimized parameters of the photocatalytic process. Concentration of selected drugs was determined by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry.

Composite based on the carbon monolith as a TiO₂ carrier obtained by thermal treatment method showed much better photocatalytic activity than composite obtained

by dip-coating method, due to the absence of binder and consequently better accessibility of TiO₂ particles. Also, photocatalytic activity increases with carbon monolith disc thickness due to the increase of methylene blue adsorption as well as amount of deposited TiO₂. For the composites based on the hydrothermal carbon as a TiO₂ carrier it was found that increase of concentration of glucose, i.e. increase of carbon content in the material, leads to the higher porosity and the fraction of photocatalytically active anatase phase. Consequently, sample that was obtained from the most concentrated glucose solution, showed the superior photocatalytic activity under UV irradiation toward methylene blue and selected pharmaceuticals in multicomponent solution. In addition, selected sample could be used for multiple degradation cycles with slight decrease in photocatalytic activity (from 92% in first, to the 81% in fifth cycle) as well as a promising candidate for photocatalytic processes using visible light. Nitrogen doping leads to the changes in structural, surface and optical characteristics of composite photocatalysts. However, these changes in material characteristics do not induce significant difference in photocatalytic activity of composites in removal of MB. The amount of added nitrogen significantly affects the adsorption characteristics, and the sample with the lowest amount of nitrogen showed the highest adsorption capacity. Also, this sample shows better photocatalytic activity under visible than under UV irradiation in removal of MB. On the other hand, in the removal of pharmaceuticals, composite with the highest amount of nitrogen showed the best photocatalytic activity.

Keywords: carbon monolith, hydrothermal carbon, titanium dioxide, adsorption, photocatalytic activity, methylene blue, drugs

Scientific Field: Chemical sciences

UDC number:

Sadržaj

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO	3
1.1 Klasični ugljeni materijali.....	3
1.1.1. Dobijanje ugljeničnih materijala.....	4
1.1.2. Karbon monolit.....	5
1.2. Hidrotermalna karbonizacija i hidrotermalni ugljenik.....	7
1.3. Ugljeni materijali kao nosači katalizatora.....	9
1.4. Titan-dioksid kao fotokatalizator.....	12
1.4.1. Mehanizam heterogene fotokatalize u prisustvu TiO_2	16
1.5. Dobijanje i primena kompozitnih fotokatalizatora.....	19
1.5.1. Kompozitni fotokatalizatori u uklanjanju organskih zagađujućih materija.....	23
2. EKSPERIMENTALNI DEO	26
2.1. Materijal.....	26
2.2. Dobijanje kompozitnih fotokatalizatora.....	26
2.3. Metode karakterizacije ugljeničnih materijala i kompozitnih fotokatalizatora.....	29
2.3.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	30
2.3.2. Određivanje specifične površine materijala.....	30
2.3.3. Određivanje sadržaja kiseoničnih površinskih grupa.....	30
2.3.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	31
2.3.3.2. Temperaturno programirana desorpcija/masena spektrometrija.....	31
2.3.4. Raman spektroskopija.....	34
2.3.5. Rendgenska difrakciona analiza.....	34
2.3.6. Termogravimetrijska analiza.....	35
2.3.7. UV-Vis difuziono refleksiona spektroskopija.....	35
2.4. Uklanjanje organskih zagađujućih materija iz vode.....	36
2.4.1. Adsorpcione karakteristike kompozitnih materijala.....	36
2.4.1.1. Kinetika adsorpcije.....	37
2.4.1.2. Adsorpcione izoterme.....	38
2.4.2. Fotokatalitička aktivnost kompozitnih materijala.....	40

2.4.2.1. Kinetika fotokatalitičke razgradnje	41
2.5. Metoda tečne hromatografije visoke performanse u kombinaciji sa tandem masenom spektroskopijom – HPLC-MS/MS	42
3. REZULTATI I DISKUSIJA	45
3.1. Kompozitni fotokatalizatori sa karbon monolitom kao nosačem TiO ₂	45
3.1.1. Karakterizacija CM	45
3.1.2. Karakterizacija CM/TiO ₂ kompozita	47
3.1.3. Primena CM/TiO ₂ kompozita za uklanjanje metilensko-plavog iz vode	50
3.2. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO ₂	56
3.2.1. Karakterizacija TiO ₂ /HTC kompozita	56
3.2.2. Primena TiO ₂ /HTC kompozita za uklanjanje metilensko-plavog i odabranih lekova iz vode	63
3.3. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO ₂ dopirani azotom	70
3.3.1. Karakterizacija N-TiO ₂ /HTC kompozita	70
3.3.2. Adsorpcione karakteristike N-TiO ₂ /HTC kompozita	76
3.3.3. Primena N-TiO ₂ /HTC kompozita za uklanjanje metilensko-plavog i odabranih lekova iz vodenih rastvora	81
3.4. Upoređivanje efikasnosti kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO ₂	86
4. ZAKLJUČAK	88
LITERATURA	91
OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	106
BIOGRAFIJA AUTORA	107

UVOD

Poslednjih godina velika pažnja se poklanja dobijanju pijaće vode prečišćavanjem vode iz jezera i reka, pri čemu je potrebno primeniti niz fizičkih i hemijskih metoda uklanjanja i razgradnje prisutnih organskih zagađujućih materija u vodi. Zahvaljujući dobrim adsorpcionim karakteristikama i netoksičnosti u procesu uklanjanja organskih zagađujućih materija (boje, fenoli, deterdženti, pesticidi, lekovi, ugljovodonici) koriste se različiti ugljenični materijali. Pored standardnih metoda prečišćavanja (hemijsko taloženje i koagulacija ili adsorpcija na organskim i neorganskim materijalima), u cilju što efikasnijeg uklanjanja organskih zagađujućih materija sve češće se koriste fotokatalitički procesi. S obzirom na ograničenu primenu ugljeničnih materijala u oblasti niskih koncentracija organskih zagađujućih materija, u poslednje vreme se sve više pažnje posvećuje razvijanju metoda sinteze fotokatalizatora na bazi ugljenika.

Heterogena fotokataliza se izvodi u prisustvu svetla i fotokatalizatora. Titan-dioksid (TiO_2) ima niz prednosti nad drugim korišćenim fotokatalizatorima, kao što su dobra stabilnost, visoka aktivnost, mala štetnost po ljude, dostupnost i niska cena. Da bi se poboljšala efikasnost katalizatora TiO_2 i olakšalo izdvajanje katalizatora iz prečišćene vode, vrši se nanošenje čestica titan-dioksida na ugljenične materijale.

Lekovi prisutni u površinskim i podzemnim vodama predstavljaju veliki problem u oblasti zaštiti životne sredine. Lekovi koji se primenjuju kod ljudi i životinja izlučuju se u nepromenjenom ili u obliku metabolita i u vodenu sredinu dospevaju putem kanalizacije i poljoprivrednih otpadnih voda. Iako ne postoje jasni dokazi o uticaju tragova lekova u vodi na zdravlje ljudi, postoji nekoliko grupa supstanci sa toksičnim i estrogenim svojstvima (antibiotici, citostatici, prirodni i sintetski hormoni) koji utiču na populaciju vodenih organizama.

Sintetičke boje predstavljaju najveću grupu organskih jedinjenja koja mogu imati veliki uticaj na životnu sredinu, kao i na zdravlje ljudi i životinja pa se javlja potreba za njihovim uklanjanjem iz otpadnih voda. Sintetičke boje u vodenu sredinu dospevaju iz industrije (tekstilna industrija, industrija kože, proizvodnja papira, proizvodnja hrane, proizvodnja sintetičkih boja) i mogu biti izvor značajnog zagađenja kada se nađu u većim količinama.

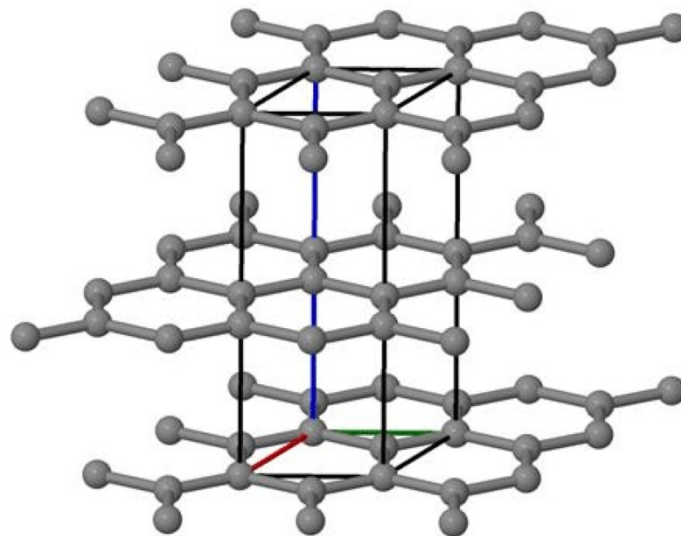
Realizacijom ove doktorske disertacije razvijene su metode za dobijanje kompozitnih fotokatalizatora, uz korišćenje ugljeničnih materijala (karbon monolita i hidrotermalnog ugljenika) kao nosača titan-dioksida. U cilju dobijanja efikasnih kompozitnih fotokatalizatora odabrana je optimalna metoda za impregnaciju karbon monolita titan-dioksidom i ispitan je uticaj karakteristika karbon monolita na njihovu fotokatalitičku aktivnost. Utvrđena je zavisnost između strukturnih parametara kompozitnih materijala i fotokatalitičke efikasnosti, kao i uticaj adsorpcionih karakteristika kompozita na njegovu fotokatalitičku aktivnost. Za dobijanje efikasnih kompozitnih fotokatalizatora odabran je optimalan odnos ugljenika i Ti, kako pod UV tako i pod vidljivim zračenjem. Dopiranje azotom kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ rađeno je radi pomeranja energije energetskog procepa iz UV u vidljivu oblast i primene dobijenog kompozitnog fotokatalizatora u prisustvu Sunčeve svetlosti. Takođe, ispitan je uticaj dopiranog azota na površinske, adsorpcione i fotokatalitičke karakteristike kompozita na bazi hidrotermalnog ugljenika. Izborom optimalnih parametara, dobijeni su kompozitni fotokatalizatori koji mogu naći primenu u procesima uklanjanja odabranih organskih zagađujućih materija (sintetičkih boja i lekova) iz vode.

1. TEORIJSKI DEO

1.1 Klasični ugljeni materijali

Pod ugljeničnim materijalima se podrazumevaju materijali sastavljeni od elementarnog ugljenika. Elementarni ugljenik postoji u velikom broju alotropskih modifikacija, od kristalne (grafit i dijamant) do defektne forme (aktivni ugljenik, staklasti karbon, karbon monolit itd.).

Karakteristike grafitne strukture (slika 1) su velika jačina hemijske veze između ugljenikovih atoma u grafenskom sloju, a veze koje se obrazuju između slojeva grafita su vrlo slabe i samim tim slojevi mogu da se pomeraju i razdvajaju. Zbog ovakve strukture može doći do formiranja defekata u grafenskom sloju, na ivicama i između slojeva. Takođe, međuatomske veze u grafitu čine da on bude jako anizotropan, tj. da u različitim pravcima ima različite osobine. Zahvaljujući ovim karakteristikama, anizotropija i prisustvo defekata, postoji veliki broj materijala koji u osnovi imaju strukturu grafita, ali se međusobno razlikuju po prisustvu različitih defekata u strukturi i u stepenu anizotropije. Pod terminom karbon, odnosno karbonski materijali, podrazumevaju se sve prirodne i sintetičke supstance koje se sastoje uglavnom od atoma ugljenika i u osnovi imaju strukturu grafita, ili se bar sastoje od dvodimenzionalno uređenih slojeva ugljenikovih atoma (Marinković et al., 1999).



Slika 1. Idealna kristalna struktura grafita

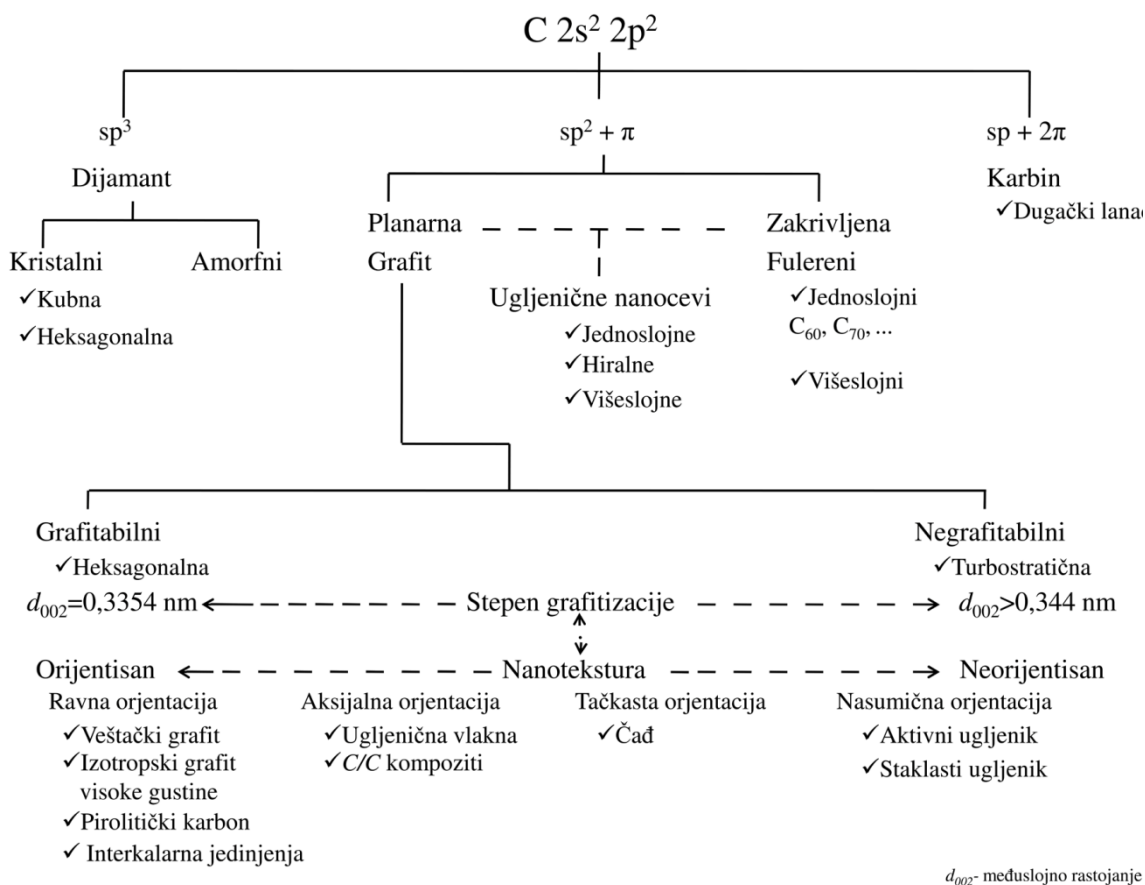
1.1.1. Dobijanje ugljeničnih materijala

Ugljenični materijali se dobijaju kontrolisanim zagrevanjem u inertnoj atmosferi (karbonizacijom) različitih organskih prekursora. Tokom procesa karbonizacije dolazi do izdvajanja gasovitih produkata kao što su CH_4 , H_2 , CO , CO_2 i kondenzovanih produkata (voda, fenoli i krezol). Karbonizacija je proces sličan procesu ugljenisanja pri kome u prirodi od drveta i drugog rastinja nastaje ugalj. Razlika je u brzini procesa, temperaturi i čistoći dobijenog proizvoda. Naime, za razliku od ugljenisanja koji je spor proces (traje hiljadama godina), karbonizacija je brza (njeno trajanje se meri satima) i vrši se na visokoj temperaturi.

U zavisnosti od prekursora, kao i od načina dobijanja karbona, među njima se javljaju manje ili veće razlike. Glavna razlika je u tome što se od nekih može dobiti grafit (grafitizacijom, odnosno daljim zagrevanjem do 2500°C), dok se od drugih grafit ne dobija čak ni na veoma visokim temperaturama (3300°C). Na taj način pravi se razlika između grafitabilnih i negrafitabilnih karbona (Marinković et al., 1999).

Grafitabilni karboni se dobijaju karbonizacijom ugljovodonika koji pri procesu karbonizacije prolaze kroz tečnu fazu. Pri tretiranju grafitabilnih karbona iznad 2500°C dolazi do preuređenja strukture u stabilnu grafitnu strukturu.

Negrafitabilni karboni (*tvrdi karboni*), dobijaju se procesom pirolize kada polazna supstanca ne prolazi kroz tečnu fazu, i njega nije moguće ni termičkim tretiranjem do 3000°C grafitizovati. Ovakav materijal ostaje tvrd i teško se obrađuje. Naknadnim termičkim tretmanom moguće je prevesti samo mali procenat (oko 10%) negrafitabilnog karbona u grafitnu strukturu, jer toplotna energija nije dovoljna da raskine veoma jake poprečne veze između grafitnih domena ostvarene preko sp^2 hibridizovanih C atoma (Marinković et al., 1999). Na slici 2 dat je prikaz podele ugljeničnih materijala urađen na osnovu elektronske strukture.



Slika 2. Podela ugljeničnih materijala (Inagaki et al., 2014)

1.1.2. Karbon monolit

U oblasti ugljeničnih materijala oduvek postoji težnja ka dobijanju novih materijala poboljšanih karakteristika u odnosu na konvencionalne ugljenične materijale, kao takav razvijen je i sintetisan karbon monolit, negrafitibilan ugljenični materijal sa neuredjenom strukturom. Zahvaljujući svojim karakteristikama, kao što je razvijena specifična površina i mogućnost dobijanja željenog oblika, karbon monolit je našao primenu kao alternativa standardnim ugljeničnim materijalima. Pokazalo se da je karbon monolit moguće uspešno primeniti u procesima adsorpcije, separacije, prečišćavanja, kao i nosač katalizatora, hromatografska kolona, i za izradu poroznih elektroda i senzora (Klepel et al., 2007; Lu et al., 2006; Tonanon et al., 2005; Vukčević et al., 2013, 2008).

U zavisnosti od primene, karbon monolit može biti proizveden u odgovarajućem obliku, sa kontrolisanim sastavom, strukturom i poroznošću. Izrađuje se u obliku cilindra (Shi et al., 2006), tablete (Klepel et al., 2007), paralelopipeda (Yu et al., 2007) ili sa sunderastom strukturom (Amadou et al., 2006) (slika 3). Monolitne materijale je moguće dobiti ekstruzijom, gde se za njihovo dobijanje koristi posebna mešavina veziva i aditiva (Lu et al., 2006). Prilikom proizvodnje može doći do gubitka poroznosti. Takođe, monolitni materijali se mogu dobiti sol-gel procesom, pri čemu se stvaraju materijali koji obično imaju različite karakteristike od onih dobijenih ekstruzijom. Međutim, ove procedure zahtevaju superkrično sušenje, koje je dugotrajan i skup proces (Lu et al., 2006).



Slika 3. Različiti oblici karbon monolita: tableta, sunderasta struktura i paralelopiped (Vukčević, 2013)

Za sintezu karbon monolita često se koriste čvrsti kalupi i njihovom primenom dobija se karbon monolit željenih karakteristika, a takođe u zavisnosti od vrste i poroznosti materijala može se dizajnirati različita porozna struktura karbon monolita. Materijali od kojih mogu biti izrađeni kalupi su: zeolit, silicijum dioksid, stabilne emulzije i drugi mezoporozni materijali (Klepel et al., 2007), dok se kao ugljenični prekursori najčešće koriste polimerni materijali ili prekursori polimernih materijala, kao što je saharoza, fenolne smole, furfuralni alkohol, rezorcinol (Lu et al., 2006; Tomanon et al., 2005). Prilikom dobijanja poroznog karbon monolita vrši se karbonizacija impregnisanih kalupa, nakon čega se kalup uklanja. Međutim, sinteza kalupa monolita je veoma složena, pa se za dobijanje materijala sa definisanim oblikom primenjuje metoda presovanja praha, koja predstavlja alternativni metod (Klepel et al., 2007).

Tonanon i saradnici (Tonanon et al., 2005) ispitali su novi metod za dobijanje karbon monolita ultrazvučnim zračenjem, pri čemu su došli do nekih prednosti ove metode nad drugim metodama. Prilikom primene ove metode nije potrebno pripremati i uklanjati nosač, a takođe od bitnog značaja je i kraće vreme geliranja polimernih monolita i nizak procenat skupljanja. Dobijanje karbonskih materijala primenom ove metode rađeno je pirolizom pripremljenih prekursora.

1.2. Hidrotermalna karbonizacija i hidrotermalni ugljenik

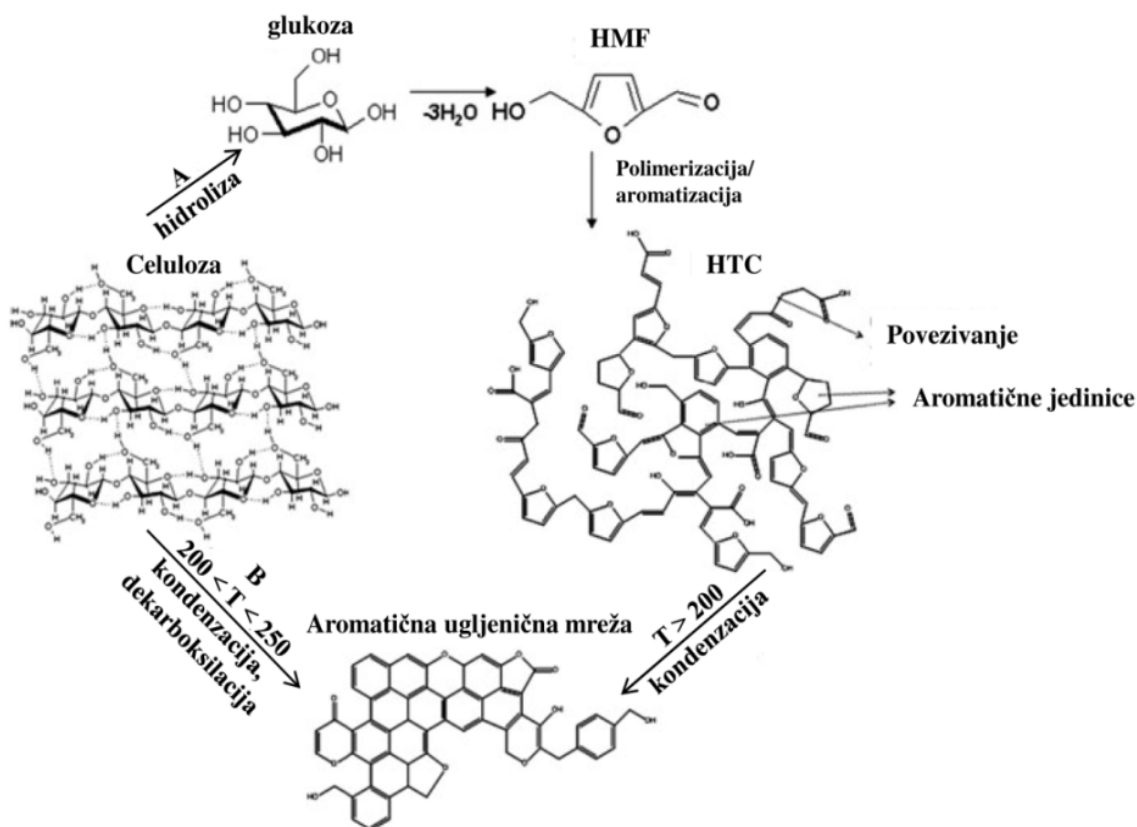
Poslednjih godina razvijena je hidrotermalna karbonizacija kao relativno nova metoda za dobijanje ugljeničnih materijala. Hidrotermalna karbonizacija se izvodi u autoklavu pod visokim pritiskom i konstantnom temperaturom, koja najčešće ne prelazi 300°C (Titirici et al., 2012; L. B. Zhao et al., 2010; Zhong et al., 2010), što sa ekonomskog i ekološkog aspekta čini ovaj proces isplativijim od klasičnog postupka karbonizacije.

Iako ne postoji jasna klasifikacija, hidrotermalni procesi se mogu klasifikovati na osnovu primenjene temperature. Visoka temperatura hidrotermalnog procesa je u opsegu od 300°C do 800°C. Usled primene visokih temperatura dolazi do „termolize” koja omogućava sintezu ugljeničnih nanocevi, grafitnih ugljeničnih materijala i aktivnog uglja. Funkcionalni ugljenični materijali se mogu sintetisati na niskim temperatura hidrotermalnog procesa, ispod 300°C, procesima dehidratacije i polimerizacije.

Kod sinteze ugljeničnih materijala na visokim temperaturama kao prekursori se koriste hrastovo drvo i antracit (Hu et al., 2010), dok se u hidrotermalnom procesu na niskim temperaturama kao prekursori koriste ugljeni hidrati kao što su glukoza (Hu et al., 2010; Titirici et al., 2012), fruktoza, saharoza, skrob, celuloza (Hu et al., 2010; Sevilla and Fuertes, 2009), sirova lignoceluloza (Titirici et al., 2012) i laktoza (Aydincak et al., 2012). Kao prekursor u ovakvom procesu može se koristiti i složena biomasa. Titirici i saradnici (Titirici et al., 2007) su izvodili hidrotermalnu transformaciju složene biomase (hrastovo lišće, borove šišarke, kora pomorandže, borove iglice) u prisustvu kiselih katalizatora u umerenim uslovima. Ovakva složena biomasa pored celuloze i hemiceluloze sadrži oko 35% lignina, zajedno sa manjom

količinom terpena, ulja i voska (iglice), tanina i polifenola (hrastovo lišće) i flavonoida (kora pomorandže) (Titirici et al., 2007).

Najčešće se kao prekursori za dobijanje HTC-a koriste šećeri (D-glukoza, D-fruktoza, D-ksiloza). Prilikom dobijanja HTC-a iz D-glukoze, koja je uzeta kao primer prekursora, dolazi do njene razgradnje pod sub-kritičnim uslovima u vodenoj sredini, putem dehidracije i retro-aldolne kondenzacije. Tokom hidrotermalnog tretmana, pored razgradnje šećera na hidrosimetil-furfural (HMF) ili furfural dolazi i do formiranja organskih kiselina. Ukoliko je temperatura na kojoj se proces izvodi ispod 300°C favorizovan je proces dehidracije (Titirici et al., 2012). HMF i furfural su glavni intermedijeri reakcije dehidracije šećera (Hu et al., 2010; Titirici et al., 2012, 2008). Furfural se dobija iz pentoza (D-ksiloze), dok se HMF dobija dehidracijom heksoza (D-glukoze i D-fruktoze). D-glukoza predstavlja najrasprostranjeniju jedinicu šećera u biomasi i ona je glavni proizvod kisele hidrolize lignoceluloze. HMF se dalje sukcesivno razlaže do levulinske kiseline i mravlje kiseline na jednoj strani, a sa druge strane do aromatičnih jedinica koje se međusobno povezuju. Ukoliko se kao prekursor koristi celuloza, postoje dva puta njene razgradnje. U prvom slučaju dolazi do reakcije hidrolize, pri čemu iz celuloze nastaje glukoza, a zatim procesom dehidracije nastaje HMF. Iz HMF-a dalje nastaje HTC reakcijom polimerizacije/aromatizacije, nakon čega kondenzacijom na temperaturi iznad 200°C nastaje aromatična ugljenična mreža. U drugom slučaju dolazi do kondenzacije i dekarboksilacije na $200 < T < 250^{\circ}\text{C}$, pri čemu nastaje aromatična ugljenična mreža (slika 4) (Titirici et al., 2012).



Slika 4. Konverzija celuloze do HTC-a (Titirici et al., 2012)

1.3. Ugljениčni materijali kao nosači katalizatora

Ugljениčni materijali su poznati kao efikasni sorbenti zbog: visoko razvijene poroznosti, velike specifične površine, hemijskih karakteristika površine i visokog stepena površinske aktivnosti. Ove jedinstvene karakteristike omogućavaju im široku primenu, pa se ugljениčni materijali mogu koristiti kao sorbenti ili nosači katalizatora u procesu uklanjanja organskih zagađujućih materija iz gasovite ili tečne faze (Dias et al., 2007). Ugljениčni materijali kao sorbenti se najčešće koriste u procesu adsorpcije, dok se ugljениčni materijali kao nosači katalizatora koriste u procesima fotokatalitičke razgradnje organskih zagađujućih materija iz vode.

Termin adsorpcija odnosi se na promenu koncentracije neke komponente u međufaznoj oblasti (tečno-čvrsto ili gas-čvrsto), u odnosu na njenu količinu u ostalom delu sistema. Supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat, dok se faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke komponente naziva adsorbent. Prema karakteru veza koje se javljaju između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može da se

svrsta u dve grupe: hemijska i fizička. Hemijska adsorpcija ili hemisorpcija zasniva se na formiranju jakih hemijskih veza između molekula ili jona adsorbata i površine adsorbenta, i ova vrsta adsorpcije je uglavnom nepovratna. Fizičku adsorpciju karakterišu slabe Van der Valsove sile koje se ostvaruju između adsorbata i adsorbenta i na taj način ova adsorpcija je u većini slučajeva reverzibilan proces. Sile koje su odgovorne za fizičku adsorpciju su Londonove sile, dipol-dipol interakcije ili vodonične veze. Na sam proces adsorpcije utiče niz parametra, među kojima su interakcije između adsorbata i adsorbenta, specifična površina adsorbenta, poroznost, veličina čestica adsorbenta, temperatura, pH i kontaktno vreme (Yagub et al., 2014).

Pored toga što se ugljenični materijali najčešće koriste u procesima adsorpcije, oni imaju značajnu ulogu i kao nosači katalizatora u fotokatalitičkim procesima. Zahvaljujući viskoj specifičnoj površini, ugljenični materijali predstavljaju idealne nosače titan-dioksida. Primećeno je (Wojtoniszak et al., 2012) da prilikom kombinovanja TiO_2 sa grafenom dolazi do povećanja njihove fotokatalitičke aktivnosti. Grafen povećava efikasnost katalizatora za fotokonverziju, pošto se zbog svoje visoke električne provodljivosti ponaša kao medijum za prenos elektrona i inhibira rekombinaciju para elektron/šupiljina (Wojtoniszak et al., 2012). Pored TiO_2 , kao katalizatori mogu se koristiti: ZnO , CdS , ZnS , SnO_2 i drugi (Bhatkhande et al., 2002; Zhang et al., 2017). Prilikom kombinovanja dva ili više metal oksidnih katalizatora njihova katalitička aktivnost se poboljšava (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013). Ukoliko se TiO_2 pomeša sa drugim katalizatorima na bazi oksida (npr. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) može se postići bolja fotokatalitička efikasnost (Tong et al., 2014; Zaccariello et al., 2014). S druge strane, foto- ili elektro-hemijske osobine nekih oksida mogu da se poboljšaju nanošenjem fotokatalizatora na porozne ugljenične materijale.

Cheng i saradnici (Cheng et al., 2016) su ispitali različite ugljenične materijale (grafen oksid, ugljenične nanocevi, hidrotermalni ugljenik) kao nosače čestica TiO_2 u procesima adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje rodamina. Prema dobijenim rezultatima došlo se do zaključka da odgovarajući odnos TiO_2 i ugljeničnih materijala u kompozitnom fotokatalizatoru pokazuje bolje fotokatalitičke karakteristike. Takođe, zaključeno je da se korišćeni ugljenični materijali mogu koristiti u cilju dobijanja efikasnih kompozitnih fotokatalizatora. Chen i saradnici (Chen et al., 2013) su ispitali uticaj različite količine grafena kao nosača katalizatora ZnO u procesima razgradnje

metilensko-plavog, i pokazali da odgovarajuća količina grafena dovodi do povećanja adsorpcione moći dobijenog kompozita, kao i da je grafen odličan nosač katalizatora. Takođe, i ugljenične nanocevi mogu da se koriste kao nosači katalizatora. Natarajan i saradnici (Natarajan et al., 2017) su koristili hidrotermalnu metodu za dobijanje kompozitnog fotokatalizatora, višeslojne ugljenične nanocevi/TiO₂. Fotokatalitička aktivnost sintetisanog kompozitnog materijala ispitana je u procesu razgradnje rodamina boje pod UV zračenjem. Takođe, ispitan je uticaj količine ugljeničnih nanocevi na specifičnu površinu, kao i na procenat razgrađene boje. Dobijeni rezultati su pokazali da se najbolja fotokatalitička aktivnost kompozita, postiže pri najvećem sadržaju ugljeničnih nanocevi.

U literaturi postoji veliki broj istraživanja vezanih za korišćenje ugljeničnih materijala kao nosača katalizatora za dobijanje kompozitnih materijala sa visokom aktivnošću (Belayachi et al., 2015; Cheng et al., 2016; Czech and Buda, 2015; Natarajan et al., 2017). Površina ugljeničnih materijala je od ključnog značaja za kontrolu katalitičkih procesa. Pored toga, što obezbeđuju veliku specifičnu površinu i imobilizaciju čestica TiO₂ prisustvo ugljeničnih materijala može poboljšati fotokatalitičku aktivnost. S obzirom da ugljenični materijali obezbeđuju veliki broj aktivnih mesta za adsorpciju (zbog njihove poroznosti i specifične površine), poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ pomoću ugljeničnih materijala obuhvata dva različita tipa mehanizma, u zavisnosti od toga da li se smatraju elektron akceptorima ili elektron donorima. U slučaju kada se ponašaju kao elektron akseptori, ugljenični materijali poboljšavaju fotokatalitičku aktivnost onemogućavajući rekombinaciju elektron/šupljina. S druge strane, kada se ugljenični materijali ponašaju kao elektron donori fotokatalitička aktivnost se poboljšava preko energije energetskog procepa TiO₂ (za primenu pod vidljivim svetlom) (Leary and Westwood, 2011; Serp and Machado, 2015). Literaturni podaci pokazuju da nanošenje titan-dioksida na različite ugljenične materijale, može dovesti do njegove pojačane fotokatalitičke aktivnosti u oblasti vidljive svetlosti i smanjenje u prisustvu UV zračenja (Wojtoniszak et al., 2012).

1.4. Titan-dioksid kao fotokatalizator

Pojam „kataliza” predstavlja skup pojava koje uključuju menjanje brzina hemijskih reakcija i usmeravanje na određeni put pomoću katalizatora. Sama reč katalizator znači da oni imaju ulogu da ubrzaju hemijsku reakciju. Za odigravanje više od 90% industrijskih sinteza neophodno je prisustvo katalizatora (sintezu brojnih organskih intermedijera za proizvodnju plastike, farmaceutskih preparata, boja, pesticida).

Na osnovu agregatnog stanja reaktanta, produkata i katalizatora, kataliza se može podeliti na:

- homogenu katalizu: reaktanti i katalizatori su istog agregatnog stanja, gasovitog ili tečnog. Homogenokatalitička reakcija je reakcija koja se odigrava u gasovitoj ili tečnoj fazi i
- heterogenu katalizu: reaktanti i katalizatori su različitog agregatnog stanja. U tom slučaju katalizator je obično u čvrstom stanju, dok su reaktanti i produkti gasovi i/ili tečnosti.

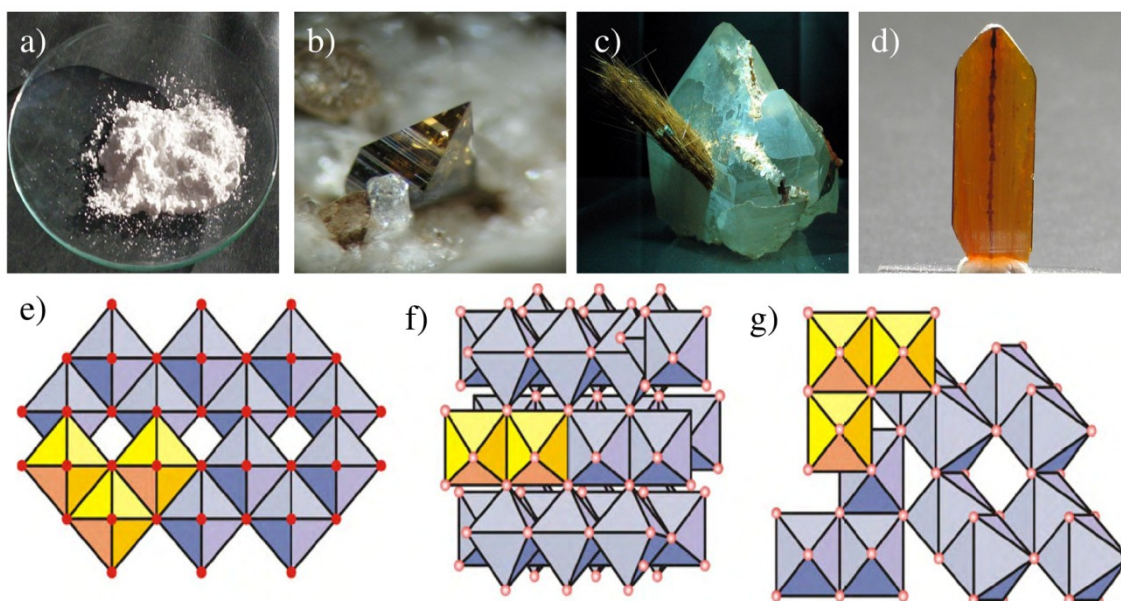
Fotokataliza predstavlja „zelenu” tehnologiju za tretman zagađujućih materija iz životne sredine (Zhuang et al., 2010). Definiše se kao promena u brzini reakcije ili njenom iniciranju pod dejstvom svetlosti u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatori. Fotokatalizatori su supstance koje se aktiviraju apsorbujući svetlost i stupaju u interakciju sa reaktantima. Dakle, u ovom procesu svetlost nema ulogu katalizatora, već služi kao izvor energije koji aktivira katalizator.

Reakcije heterogene fotokatalize za razgradnju organskih zagađujućih materija prisutnih u vodi odvijaju se na sobnoj temperaturi, a kiseonik koji je neophodan za reakciju se dobija iz atmosfere. Kada su u pitanju zagađujuće materije koje se u niskim koncentracijama nalaze u vodi, fotokatalitički procesi pružaju veliki broj prednosti, od kojih su najvažnije: potpuna oksidacija organskih zagađujućih materija, oksidacija zagađujućih materija na nivou $\mu\text{g dm}^{-3}$, nenastajanje policikličnih produkata (Konstantinou and Albanis, 2003; Tomašević, 2010). Dokazano je da veliki broj organskih jedinjenja može ovako da se degradira, pri čemu dolazi do potpune mineralizacije zagađujućih materija na CO_2 , vodu i mineralne kiseline (Mahmoodi et al., 2006; Mijin et al., 2008).

U fotokatalitičkim procesima za aktivaciju katalizatora koriste se UV svetlost i Sunčeva svetlost. Izvori UV zračenja koji se najčešće koriste su živine lampe (malog, srednjeg i visokog pritiska), koje su veliki potrošači energije i imaju relativno kratak životni vek. U toku 20-og veka, razvijena je svetleća dioda (eng. *Light Emitting Diodes* - *LED*), kao ekološki isplativiji izvor svetlosti. U zavisnosti od sastava i stanja poluprovodničkog materijala, LED diode mogu da emituju svetlost različitih talasnih dužina (infracrvena, vidljiva ili bliska ultraljubičasta svetlost). Zahvaljujući njihovim karakteristikama, veličini i relativno dugom životnom veku, sve više se koriste LED diode u fotokatalitičkim procesima (Jo and Tayade, 2014).

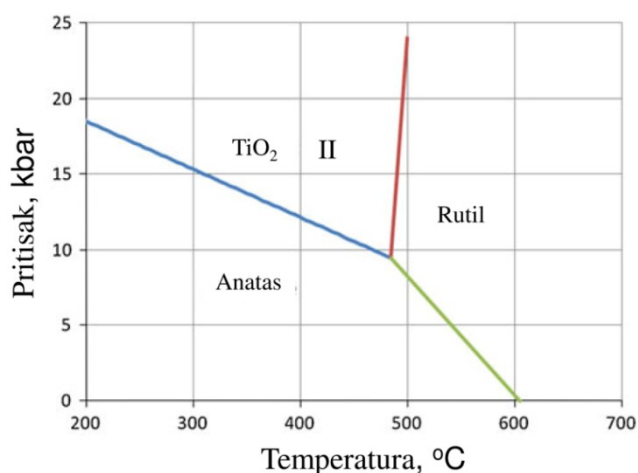
Značajan doprinos razvoju heterogene fotokatalize dali su japanski naučnici Fujishima i Honda 1972. godine, kada su razložili vodu na fotoanodi od titan-dioksida, pod uticajem UV zračenja (Fujishima and Honda, 1972). Nedugo nakon objave ovog rada, Frank i Bard su pokazali da se pomoću titan-dioksida može razgraditi cijanid u vodi, što je dovelo do većeg interesovanja za procese fotokatalize u procesima prečišćavanja vode (Frank and Bard, 1977).

Iako postoji veliki broj fotokatalizatora, titan-dioksid je jedan od najčešće korišćenih fotokatalizatora, koji se zbog svojih karakteristika često koristi u procesima fotokatalize. Osnovne karakteristike koje su od značaja za njegovo korišćenje su: netoksičnost, biološka i hemijska stabilnost, stabilnost prema koroziji, otpornost na kiseline, baze i organske rastvarače i mogućnost korišćenja duži vremenski period bez gubitka katalitičke aktivnosti (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013; Li Puma et al., 2008b; Lin et al., 2012; Malato et al., 2009; Yu et al., 2007). Pored primene u katalizi, TiO_2 nalazi primenu u širokom spektru komercijalnih proizvoda, kao što su: lekovi, hrana, kozmetički proizvodi, pasta za zube, beli pigment u bojama itd (Hanaor and Sorrell, 2011; Ibhadon and Fitzpatrick, 2013). TiO_2 se javlja u obliku tri kristalne modifikacije: rutil (eng. *rutile*), anatas (eng. *anatase*) i brukit (eng. *brookite*) (slika 5). U njihovoj strukturi, osnovni oblik se sastoji od atoma titana koji je okružen sa 6 atoma kiseonika sa više ili manje iskrivljenim oktaedarskim konfiguracijama (Khataee and Kasiri, 2010).



Slika 5. Komerrijalni titan-dioksid (a) i izgled njegovih kristalnih modifikacija: anatas (b i e), rutil (c i f) i brukit (d i g) (Khataee and Kasiri, 2010)

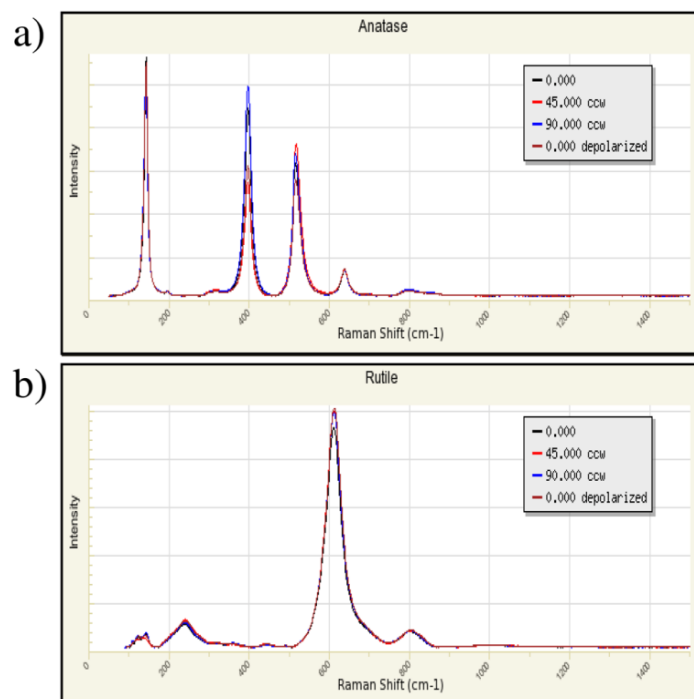
Rutil je stabilna modifikacija, dok su anatas i brukit metastabilne modifikacije (Hanaor and Sorrell, 2011). Sve tri modifikacije se mogu sintetisati u laboratoriji. Metastabilne modifikacije anatas i brukit obično se transformišu u termodinamički stabilan rutil na temperaturama preko 600°C (Hanaor and Sorrell, 2011; Pelaez et al., 2012). Na slici 6 dat je grafički prikaz fazne transformacije anatas u rutil u zavisnosti od temperature i pritiska (Hanaor and Sorrell, 2011).



Slika 6. Fazna transformacija anatas u rutil u zavisnosti od temperature i pritiska (Hanaor and Sorrell, 2011)

Modifikacije anatas i rutil mogu se razlikovati na osnovu rezultata Raman spektroskopije. Anatas modifikaciju karakterišu pikovi na sledećim talasnim brojevima 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 516 cm^{-1} i 639 cm^{-1} , dok su za rutil karakteristični pikovi na 143 cm^{-1} , 236 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 612 cm^{-1} i 826 cm^{-1} (slika 7) (Ma et al., 2007).

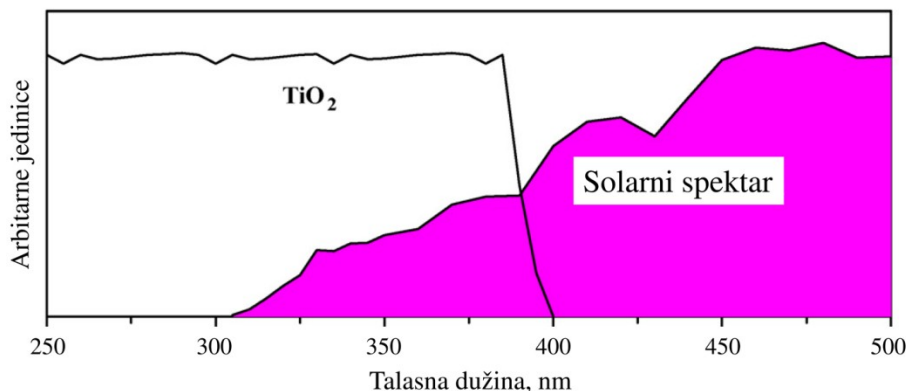
U procesu fotokatalize kao fotokatalizatori aktivni su samo anatas i rutil kristalna modifikacija. Anatas modifikacija se najčešće koristi kao fotokatalizator pod UV svetlom, dok rutil ima visok indeks refrakcije i najčešće se koriste kao pigmenti za izbeljivanje papira i boja (Huang et al., 1995; Li Puma et al., 2008a; Pelaez et al., 2012). Mora se napomenuti da iako i anatas i rutil modifikacija apsorbuju u UV oblasti (350-400 nm), rutil kristalna modifikacija apsorbuje zračenje koje je bliže vidljivoj svetlosti, jer poseduje manji energetski procep ($3,0\text{ eV}$) od anatas modifikacije ($3,2\text{ eV}$) (Banerjee et al., 2006; Li Puma et al., 2008a). Anatas kristalna modifikacija pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost, ali i u kombinaciji sa malom količinom rutil modifikacije fotokatalitička aktivnost je odlična jer poseduje veću specifičnu površinu (Papoulis et al., 2013).



Slika 7. Raman spektri za a) anatas i b) rutil modifikaciju (Ruff database)

Apsorpcioni spektar TiO_2 se jednim delom poklapa sa solarnim spektrom koji stiže do Zemljine površine i samim tim pruža mogućnost korišćenja solarne energije kao izvora zračenja (slika 8) (Malato et al., 2009). Titan-dioksid je poluprovodnik koji može koristiti solarnu (prirodnu) UV svetlost, jer se energetska razlika između valentne i provodne zone (traka) može prevazići energetskim sadržajem solarnog fotona ($390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$) (Chong et al., 2010; Malato et al., 2009).

Smeša anatas i rutil modifikacije u odnosu 70:30 komercijalno se naziva Degussa-P25 i standardno se koristi (Hanaor and Sorrell, 2011; Malato et al., 2009; Pelaez et al., 2012) u fotokatalitičkim procesima, kao i za poređenje sa fotokatalitičkom aktivnošću kompozitnih materijala. Osnovne karakteristike Degussa-P25 su: nije porozan, BET površina (specifična površina) je $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, prosečna veličina čestica iznosi 30 nm i poseduje značajno veću katalitičku aktivnost od većine ostalih komercijalno dostupnih oblika TiO_2 (Malato et al., 2009). Zahvaljujući pogodnom odnosu anatas i rutil oblika mnogi istraživači pripisuju visoku fotokatalitičku aktivnost Degussa-P25, sporoj rekombinaciji elektrona i šupljina (Pelaez et al., 2012).

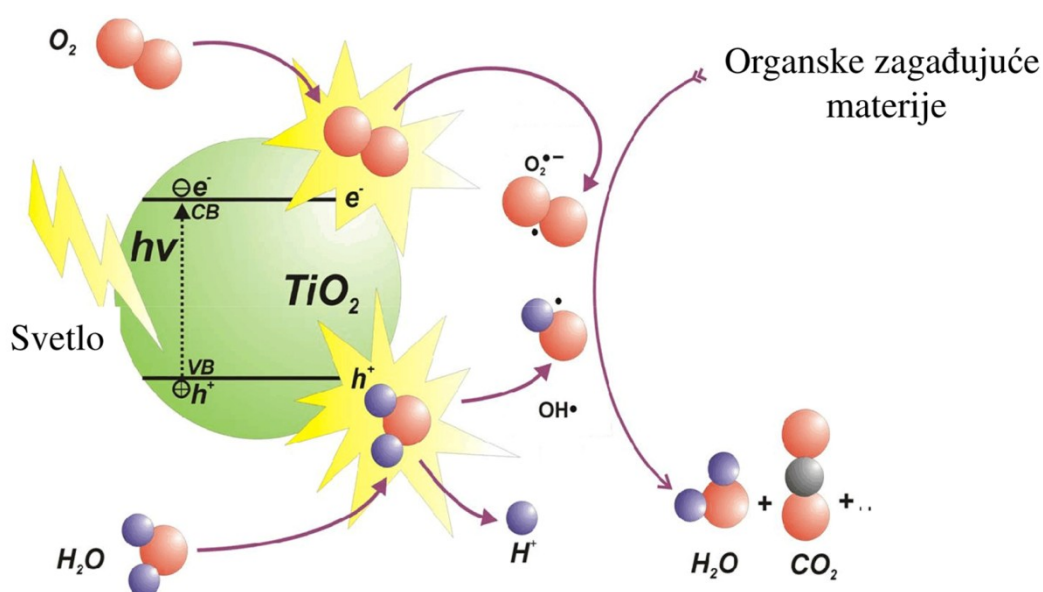


Slika 8. Solarni i TiO_2 apsorpcioni spektar (Malato et al., 2009)

1.4.1. Mehanizam heterogene fotokatalize u prisustvu TiO_2

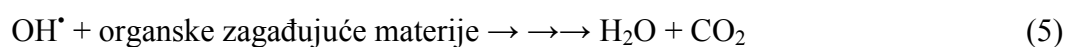
Mehanizam heterogene fotokatalize u prisustvu TiO_2 opisan je u brojnoj literaturi (Chong et al., 2010; Hanaor and Sorrell, 2011; Ibadon and Fitzpatrick, 2013; Khataee and Kasiri, 2010; Li Puma et al., 2008a; Pelaez et al., 2012; Singh et al., 2013). Veličina energetske procepa za TiO_2 se nalazi u opsegu između 3,0 i 3,2 eV što odgovara

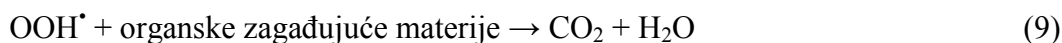
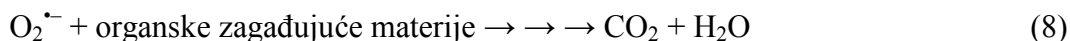
talasnim dužinama od 387 do 413 nm. Energija zračenja, koja je potrebna da bi elektroni iz valentne trake TiO_2 prešli u provodnu traku ostavljajući za sobom šupljine, odgovara talasnoj dužini manjoj ili jednakoj energiji energetskog procepa. Ozračivanjem suspenzije TiO_2 (slika 9) svetlosnim izvorom energije jednake ili veće od energetske razlike elektronskih traka, elektroni (e^-) pobuđuju i prelaze iz valentne u provodnu traku, formirajući pozitivno naelektrisane šupljine u valentnoj traci (h^+). Tako nastaju pobuđene vrste odnosno parovi elektron/šupljina ($e^- + h^+$) u valentnoj traci poluprovodnika (slika 9) (Chong et al., 2010; Hanaor and Sorrell, 2011).



Slika 9. Mehanizam fotokatalize (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013)

Pelaez i saradnici (Pelaez et al., 2012) su predložili sledeći mehanizam fotokatalitičke razgradnje organskih zagađujućih materija u prisustvu TiO_2 :





gde su e_{CB}^- - elektroni u provodnoj traci, h_{VB}^+ - šupljine u valentnoj traci, $\text{O}_2^{\bullet-}$ - peroksidni radikalski anjon, OOH^{\bullet} - hidroperoksil radikal.

Pobuđeni elektroni i šupljine se mogu rekombinovati u veoma kratkom vremenskom periodu ili učestvovati u hemijskim reakcijama u zavisnosti od reakcionih uslova (Chen and Poon, 2009). Takođe, potrebno je onemogućiti rekombinaciju elektrona i šupljina da bi fotokatalitička reakcija mogla da se odigra (Ahmed et al., 2011). To se može postići kada pozitivne šupljine reaguju sa hidroksilnim grupama ili molekulima vode i formiraju $\bullet\text{OH}$ radikal (jednačina 3), koji može da oksiduje organske vrste pri čemu nastaju mineralne soli, CO_2 i H_2O (jednačina 5). Istovremeno pobuđeni elektroni reaguju sa molekulima kiseonika adsorbovanim na površini pri čemu ga redukuju do peroksidnog radikalskog anjona $\text{O}_2^{\bullet-}$ (jednačina 4), koji dalje reaguje sa vodonikovim jonima i nastaje hidroperoksidni radikal ($\bullet\text{OOH}$) (jednačina 6). Ove reaktivne kiseonične vrste mogu da doprinesu oksidacionoj razgradnji organskih zagađujućih materija (Pelaez et al., 2012).

Prema literaturi (Han et al., 2009; Mijin et al., 2008; Zainal et al., 2005), fotodegradacija boje pri vidljivom zračenju u prisustvu čestica titan-dioksida odvija se po mehanizmu koji se naziva fotosenzitivna oksidacija. Prema ovom mehanizmu, pobuđivanje adsorbovane boje vidljivom svetlošću praćeno je prelazom elektrona sa pobuđenog molekula boje na provodnu traku čestica TiO_2 , gde boja prelazi u katjonski radikal, koji podleže razgradnji. Han i saradnici (Han et al., 2009) su predložili mehanizam razgradnje boje u prisustvu TiO_2 pod vidljivim zračenjem:



1.5. Dobijanje i primena kompozitnih fotokatalizatora

Efikasnost fotokatalitičkih procesa u prisustvu TiO_2 u velikoj meri zavisi od mikrostrukture i fizičko-hemijskih osobina TiO_2 , kao što su specifična površina, veličina čestica, zapremina i raspodela pora, kristalna struktura i veličina energetskog procepa. Kompozitni fotokatalizatori predstavljaju fotokatalizatore kod kojih se čestice titan-dioksida nanose na različite nosače (Leary and Westwood, 2011). Materijali koji se najčešće koriste kao nosači za imobilizaciju nanočestica titan-dioksida su ugljenični materijali (Baek et al., 2013; Li et al., 2011; Matos et al., 2007; X. Wang et al., 2009; Xiang et al., 2012), silika gel (Li et al., 2015; Shironita et al., 2008; Wronski et al., 2015), staklo (Erjavec et al., 2016; Feng et al., 2008; Gelover et al., 2004) i različiti polimerni materijali (Damodar and Swaminathan, 2008; Kangwansupamonkon et al., 2010). U slučaju TiO_2 /ugljenik kompozita, sinergistički efekat između TiO_2 i ugljenika ne zavisi samo od vrste ugljeničnih materijala na koji se nanosi katalizator, već i od metode korišćene za dobijanje visokoreaktivnog kompozitnog fotokatalizatora (Philippe and Luis, 2009).

U procesima uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vode uglavnom se koristi TiO_2 u formi praha (Singh et al., 2013; Thiruvengkatachari et al., 2008; Wang et al., 1998), jer u obliku praha pokazuje veću specifičnu površinu i efikasnost. Međutim, gledano iz ugla praktične primene postoji niz nedostataka korišćenja TiO_2 u obliku praha:

- prilikom suspendovanja fotokatalizatora u vodama dolazi do rasipanja svetlosti, a samim tim i do njegovog slabog iskorišćenja. Samo 1% UV svetlosti ili oko 20% vidljive svetlosti zaista može da prodre do dubine od 0,5 m ispod površine vode (Singh et al., 2013) i
- nakon fotokatalitičkog procesa potrebno je odvojiti fotokatalizator od prečišćene vode, što je dug i veoma skup proces, pri čemu dolazi i do gubitka TiO_2 (Singh et al., 2013).

Da bi se prevazišli gore navedeni nedostaci, TiO_2 je potrebno imobilisati i vezati na odgovarajući nosač. Prednosti imobilizacije TiO_2 su:

- relativno visoka iskorišćenost svetlosti u odnosu na fotokatalizator u prahu,
- pojednostavljivanje razdvajanja katalizatora od vode, a samim tim i smanjenje operativnih troškova i
- smanjenje gubitka katalizatora (Singh et al., 2013).

Različiti materijali (transparentni i neporozni) su ispitani kao nosači čestica TiO_2 za fotokatalitičku razgradnju organskih zagađujućih materija u otpadnim vodama (Li Puma et al., 2008b; Shan et al., 2010). Sa stanovišta praktične primene, idealan nosač fotokatalizatora treba da ispunjava sledeće kriterijume:

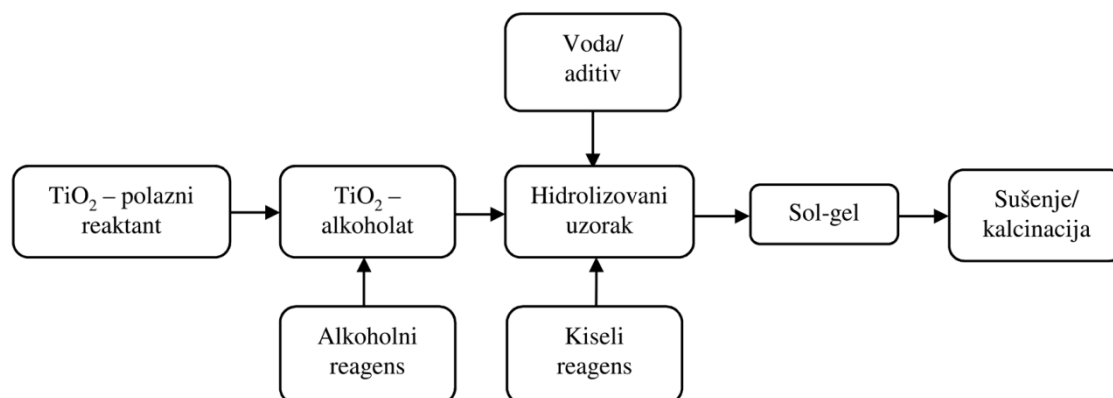
- formiranje jakih veza između nosača i čestica TiO_2 bez negativnog uticaja na njegovu reaktivnost,
- preporučljivo je da nosač ima veliku specifičnu površinu,
- preporučljivo je da nosač pokazuje afinitet ka adsorpciji organskih zagađujućih materija i
- da bude stabilan tokom primene, tj. da ne podleže razgradnji tokom UV zračenja (Pozzo et al., 1997; Shan et al., 2010).

U zavisnosti od vrste nosača kao i od vrste organskih zagađujućih materija koje treba razgraditi bira se optimalna metoda za imobilizaciju čestica TiO_2 , koja u velikoj meri može uticati na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora (Singh et al., 2013). U cilju stvaranja visoko reaktivnih fotokatalizatora titan-dioksid se može kombinovati sa različitim materijalima ili metodom „jednostavnog” mešanja ili primenom različitih metoda za dobijanje kompozitnih materijala (He et al., 2013; Jamil et al., 2012; Li et al., 2008; Yang et al., 2013; Zhao et al., 2013).

U literaturi postoji niz metoda koje se mogu primeniti za imobilizaciju čestica titan-dioksida na ugljenične materijale kao nosače. Grupa metoda koja se koristi za imobilizaciju čestica TiO_2 na ugljenični nosač podrazumeva deponovanje čestica iz gasne faze. Taloženje u atomskom sloju (eng. *Atomic layer deposition - ALD*) i hemijsko deponovanje u parnoj fazi (eng. *metal organic chemical vapor deposition - MOCVD*) su metode koje se intenzivno koriste za nanošenje tankog sloja TiO_2 na nosaču (Antunes et al., 2013; Dey et al., 2011). Ove metode omogućavaju dobijanje željenog TiO_2 fotokatalizatora kontrolisanjem broja ALD ciklusa ili vremena taloženja čestica u

MOCVD metodi. Mana ovih metoda ogleda se u kontrolisanju velikog broja eksperimentalnih parametara, što ih čini komplikovanim. Za razliku od navedenih metoda, čestice TiO_2 mogu se naneti na površinu ugljeničnog nosača jeftinom i jednostavnom metodom potapanja (eng. *dip-coating*) (Rodriguez et al., 2009; W. Zhao et al., 2010). Metoda potapanja je metoda koja se koristi za nanošenje sloja na veliku površinu nosača. Cilj ove metode je da veže čestice fotokatalizatora za površinu pri čemu dobijeni sloj ima dobru mehaničku/toplotnu stabilnost. Prilikom izvođenja metode potapanja koriste se različiti nosači (aktivna ugljenična vlakna, nerđajući čelik) na koje se nanose čestice fotokatalizatora. Da bi se postiglo što bolje vezivanje čestica TiO_2 za nosač koriste se veziva (natrijum-karboksimetil-celuloza, teflon) čija je uloga da spreči spiranje fotokatalizatora sa nosača. Ovakvim postupkom nanošenja fotokatalizatora na nosač dobijaju se kompozitni fotokatalizatori. Pored toga, za njeno izvođenje se koriste komercijalno dostupni katalizatori sa visokom (foto)katalitičkom aktivnošću (TiO_2 Degussa P25), a ne koriste se skupi prekursori, kao što je slučaj u sol-gel metodi.

Prema literaturi (Akpan and Hameed, 2010; Bestetti et al., 2010; Chen et al., 2007; Liu et al., 2006; Martins et al., 2017), jedna od najčešće korišćenih metoda imobilizacije čestica TiO_2 na ugljenični nosač je sol-gel metoda. Sol-gel metoda je jedna od najeksploatisanijih metoda, koja se uglavnom koristi za proizvodnju tankog filma i prah katalizatora. Mnoga istraživanja su pokazala da se različite varijante i modifikacije procesa koriste za proizvodnju čistih tankih filmova. Ipak, prednost pripreme TiO_2 sol-gel metodom je u mogućnosti dobijanja kristalnog praha čestica nano veličine sa visokom čistoćom na niskim temperaturama, mogućnosti kontrolisanja stehiometrijskih parametara, pripremi kompozitnih fotokatalizatora, kao i dobijanju homogenih materijala TiO_2 i drugih fotokatalizatora (Akpan and Hameed, 2010). Na slici 10 prikazana je šema postupka sol-gel metode. Kod tipične sol-gel metode, koloidna suspenzija ili sol formira se u reakciji polimerizacije prekursora, koji su obično metal-organska jedinjenja. Potpuna mineralizacija i gubitak rastvarača dovode do prelaska iz tečnog u čvrsto stanje (gel). Ukoliko je potrebno dobiti aerogel (materijal koji je veoma porozan i sa ekstremno niskom gustinom), rastvarač se iz vlažnog gela uklanja pod natkritičnim uslovima (Chen and Mao, 2007). Ovakvi tanki filmovi mogu biti proizvedeni na različitim nosačima.



Slika 10. Šema postupka sol–gel metode (Akpan and Hameed, 2010)

Fotokatalitička aktivnost titan-dioksida koji je nanet na ugljenični materijal sol-gel metodom može se poboljšati pažljivim odabirom eksperimentalnih parametara, kao što je kontrolisanje debljine sloja i vezivanje čestica katalizatora za površinu (Bestetti et al., 2010). Takođe, sol-gel metoda ima veliki broj prednosti nad drugim metoda taloženja (Bestetti et al., 2010):

- može se vršiti sa različitim supstratima,
- može se izvesti u laboratoriji,
- omogućava ravnomerno nanošenje premaza pri čemu dolazi do kontakta sa velikom površinom,
- svojstva dobijenog filma lako se mogu kontrolisati i
- omogućava lako dopiranje drugim elementima.

Takođe, ovaj metod se često koristi i za dopiranje azotom, borom, ugljenikom, sumporom i drugim elementima (Akpan and Hameed, 2010; Chen et al., 2007), što je od velike važnosti za fotokatalitičku aktivnost TiO₂ i sam proces razgradnje u vidljivoj oblasti. Iako katalizatori dobijeni na ovaj način pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost, glavni nedostatak sol-gel metode je njen dugotrajan proces. Relativno nova metoda za dobijanje kompozitnih fotokatalizatora sa ugljeničnim materijalima kao nosačima čestica TiO₂ je hidrotermalna karbonizacija (Yang et al., 2015).

S obzirom da titan-dioksid ima relativno veliku vrednost energetskeg procepa neophodno je primeniti UV zračenja za njegovu aktivaciju ($\lambda < 380$ nm), što ograničava praktičnu primenu TiO₂ (W. Zhao et al., 2010). Da bi se TiO₂ mogao aktivirati Sunčevom svetlošću potrebno je da se granica apsorpcije pomeri u vidljivu oblast, što se

postiže različitim modifikacijama. Radi postizanja bolje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 , smanjenja veličine energetskog procepa izvode se procesi dopiranja metalima i nemetalima (Dolat et al., 2012; Leary and Westwood, 2011; Y. Wang et al., 2009). Metali koji se najčešće koriste u procesima dopiranja su Fe, Ca, Cr (Leary and Westwood, 2011), dok se u skorije vreme koriste i različiti nemetali kao što su N, S, C, Br i F (Dolat et al., 2012; Pelaez et al., 2012; Y. Wang et al., 2009). Važan faktor koji utiče na fotokatalitičku efikasnost kod procesa dopiranja TiO_2 je količina dopiranog metala ili nemetala. Prisustvo metala u određenim granicama može uticati na razdvajanje elektron/šupljina, pri čemu se poboljšava razdvajanje naelektrisanja i dolazi do povećanja fotokatalitičke efikasnosti modifikovanog TiO_2 . Međutim, ako je količina metala veća od optimalne dolazi do rekombinacije elektron/šupljina što ima negativan uticaj na fotokatalitičku aktivnost (Han et al., 2009). Nemetali azot i ugljenik se najčešće koriste zbog svoje niske cene i oni pomeraju granicu apsorpcije TiO_2 ka višim talasnim dužinama (Leary and Westwood, 2011). Azot se ugrađuje u rešetku titan-dioksida i formira različite veze kao što su O – Ti – N, Ti – ON i Ti – NO (Zhong et al., 2010), odnosno u samoj strukturi titan-dioksida dolazi do zamene atoma kiseonika azotom, što utiče na poboljšanje apsorpcije u vidljivoj oblasti (Cong et al., 2007; Zhong et al., 2010). Takođe, N i C mogu uticati na povećanje specifične površine katalizatora, što utiče na povećanje fotokatalitičke aktivnosti u UV i vidljivoj oblasti (Dolat et al., 2012). Chen i saradnici (Chen and Mao, 2007) su utvrdili da razgradnja metilensko-plavog u prisustvu N- TiO_2 ima mnogo veću fotokatalitičku aktivnost od čistog titan-dioksida u vidljivoj oblasti, dok N- TiO_2 pokazuje manju aktivnost u UV oblasti od čistog titan-dioksida.

1.5.1. Kompozitni fotokatalizatori u uklanjanju organskih zagađujućih materija

S obzirom da organske zagađujuće materije privlače veliku pažnju zbog čestog detektovanja u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama, posebna pažnja se posvećuje uklanjanju organskih boja i tragova lekova iz vode.

Organske boje su jedne od najčešće detektovanih štetnih materija u industrijskim otpadnim vodama, koje se ispuštaju iz različitih industrija (na primer: tekstilne industrije, industrije kože, kozmetičke industrije i industrije papira) i deluju kao

zagađujuće materije u životnoj sredini. Mnoge organske boje imaju visok nivo biotoksičnosti, mogu da izazovu alergije, dermatitis, iritacije kože i kancer. Metilensko-plavo (MB) je jedna od katjonskih boja koja se koristi u industriji bojenja za bojenje vune, pamuka i svile. Prilikom dugog izlaganja MB, kod ljudi mogu da se jave zdravstveni problemi. Uklanjanje MB iz otpadnih voda pre ispuštanja je od suštinskog značaja, jer i mala količina boje u vodi može dovesti do promena boje vode (Kallel et al., 2016; Robati et al., 2016; Yu et al., 2014).

Kao posledica sve veće potrošnje lekova, oni se sve češće mogu detektovati u vodenim ekosistemima. Uzrok njihove pojave u vodenim sistemima je pored njihove česte upotrebe i nepravilno odlaganje neiskorišćenih lekova ili lekova sa isteklim rokom trajnja, kao i nesposobnost postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda da ih u potpunosti uklone. Shodno tome, oni mogu da dospeju u vodene sisteme i mogu se naći u površinskim i podzemnim vodama, zemljištu i sedimentima, pa čak i u vodi za piće. Usled kontinuiranog ulaza u životnu sredinu lekovi su već decenijama prisutni u vodi, ali se njihova koncentracija u okruženju tek nedavno počela kvantifikovati, jer neki od lekova, čak i u jako niskim koncentracijama (ng dm^{-3} do mg dm^{-3}), mogu imati toksičan uticaj na vodene organizme (Jaukovic et al., 2014; Rivera-Utrilla et al., 2013; Teixeira et al., 2016).

U cilju što boljeg uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vode veliku ulogu imaju kompozitni fotokatalizatori. Pastrana-Martinez i saradnici (Pastrana-Martinez et al., 2012) su pripremili nanostrukturne kompozitne fotokatalizatore na bazi grafen oksid-TiO₂, prilikom čega su ispitali uticaj količine grafen oksida i uticaj temperature na fotokatalitičku efikasnost dobijenih kompozitnih materijala. Dobijeni kompozitni materijali su korišćeni u procesu razgradnje leka difenhidramina i azo boje metil-oranža, pod UV i vidljivim zračenjem. Najbolja fotokatalitička efikasnost kompozitnih materijala za obe zagađujuće materije postignuta je primenom grafen oksid-TiO₂ kompozita, koji je pripreman na temperaturi od 200°C i sa 3,3–4 masena % grafen oksida u prisustvu UV/Vis zračenja.

Belayachi i saradnici (Belayachi et al., 2015) su koristili anatas kristalnu modifikaciju titan-dioksida za impregnaciju aktivnog ugljenika, dobijenog iz komine grožđa, za dobijanje kompozitnog fotokatalizatora. Pripremljen kompozitni materijal

korišćen je kao fotokatalizator u uklanjanju Reactive black 5 boje iz vodenog rastvora u prisustvu UV zračenja.

Czech i Buda (Czech and Buda, 2015) su određivali fotokatalitičku aktivnost nanokompozita višeslojnih ugljeničnih nanocevi-TiO₂-SiO₂ dobijenih sol-gel metodom, u procesu fotokatalitičke oksidacije karbamazepina i bisfenola A. Ispitivanja su se zasnivala na aktivnosti nanokompozita koji sadrže 0–18 masenih % ugljeničnih nanocevi, pri čemu se došlo do zaključka da sa povećanjem sadržaja ugljenika dolazi do neznatnog povećanja specifične površine, pojave anatas modifikacije TiO₂ i smanjenja energije energetskog procepa (3,2 do 2,2 eV). Dodavanje višeslojnih ugljeničnih nanocevi pri nanošenju TiO₂ i SiO₂ uticalo je na veličinu čestica anatas modifikacije TiO₂ i smanjenja njihovog prečnika sa povećanjem sadržaja ugljenika u kompozitu.

Hu i saradnici (Hu et al., 2016) su dizajnirali novu metodu za dobijanje kompozita TiO₂, sa zeolitom i grafenom, u cilju postizanja maksimalne fotokatalitičke degradacije oksitetraciklina. Optimalan maseni odnos grafena, titan-dioksida i zeolita (GTZ) bio je 1:8:1, koji je bio određen eksperimentalnim ispitivanjem. Rezultati su pokazali da kompozitni materijal, dobijen sa optimalnim odnosom komponenti, pokazuje visoku stabilnost, jaku apsorpciju vidljive svetlosti i malu vrednost energije energetskog procepa. Takođe, potpuna degradacija oksitetraciklina postignuta je u 180 minuta, primenom kompozita GTZ (1:8:1) i pri optimalnim uslovima (tj. pH=7 i 25°C) za proces degradacije.

Bailon-Garcia i saradnici (Bailon-Garcia et al., 2017) su primenili sol-gel metodu za dobijanje kompozita TiO₂-ugljenik kserogela, gde su kao prekursore ugljenika i titan-dioksida, koristili resorcinol-formaldehid i titan izopropoksid. Fotokatalitička aktivnost dobijenih kompozita ispitana je korišćenjem Orange G boje kao modela zagađujućih materija, a takođe ispitana je veza između fotokatalitičke aktivnosti sa fizičko-hemijskim karakteristikama kompozita.

Prema brojnim istraživanjima kompozitni fotokatalizatori pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost za uklanjanje zagađujućih materija iz životne sredine. Takođe, od velikog značaja je dopiranje i kodopiranje titan-dioksida metalima i nemetalima u cilju dobijanja materijala za uklanjanje zagađujućih materija u prisustvu Sunčeve svetlosti.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijal

U ovoj doktorskoj disertaciji kao nosači titan-dioksida korišćeni su: komercijalni karbon monolit i hidrotermalno sintetisan ugljenik.

Karbon monolit (CM) (Fractal Carbon, London, UK) je jedan od novijih ugljeničnih materijala, koji predstavlja kompozitni materijal sastavljen od staklastog karbona i aktivnog uglja. Samonosiva struktura i specifični oblik karbon monolita predstavljaju prednost ovog materijala kao nosača katalizatora u protočnim fotokatalitičkim procesima. U ovom radu korišćen je komercijalni karbon monolit (CM) proizveden u Fractal Carbon, London, UK. On predstavlja kompozitni materijal sastavljen od staklastog karbona i aktivnog uglja. Karbon monolit je izrađen u obliku cevi kružnog poprečnog preseka, a svaka cev se sastoji od 8600 kapilarnih kanala, prečnika 80 μm , čija je unutrašnjost obložena aktivnim ugljem.

Hidrotermalni ugljenik predstavlja relativno nov ugljenični materijal koji se dobija hidrotermalnom karbonizacijom. Polazeći od glukoze i titan izopropoksida dobijeni su kompoziti TiO_2 i hidrotermalni ugljenik (TiO_2/HTC). Kompozitni materijali dopirani azotom dobijeni su dodatkom melamina u reakcionu smešu. U ovom radu korišćen je hidrotermalni ugljenik (HTC) dobijen iz rastvora glukoze, kao prekursora ugljenika, dok je za dobijanje kompozitnog materijala, pored rastvora glukoze korišćen titan izopropoksid kao prekursor titan-dioksida. Dopiranje azotom, TiO_2/HTC kompozita urađeno je sa ciljem da se ispita uticaj elektronske strukture azota na fotokatalitičku aktivnost kompozita.

U cilju upoređivanja korišćen je komercijalni TiO_2 i hidrotermalno sintetisan TiO_2 , polazeći od titan izopropoksida. Prema specifikaciji proizvođača, komercijalni titan-dioksid (anatas) poseduje sledeće karakteristike: veličina čestica je manja od 25 nm, specifična površina je 45–55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ i molarna masa iznosi 79,87 g mol^{-1} .

2.2. Dobijanje kompozitnih fotokatalizatora

Za impregnaciju CM titan-dioksidom, korišćene su metoda potapanja (eng. *dip-coating*) i metoda nanošenja čestica TiO_2 termičkim tretmanom karbon monolita nakon

uranjanja u koncentrovani rastvor TiCl_4 (eng. *thermal treatment*). Optimalna metoda impregnacije odabrana je na osnovu fotokatalitičke aktivnosti dobijenih kompozita.

Prilikom primene metode potapanja za dobijanje kompozitnih fotokatalizatora koiršćena je smeša TiO_2 (anatas) i vezivnog sredstva (natrijum-karboksimetil-celuloze ili teflona) za impregnaciju površine CM. Vezivno sredstvo se koristi zbog boljeg vezivanja čestica TiO_2 za ugljeni nosač i sprečavanja spiranja fotokatalizatora sa nosača, a ispitan je uticaj količine i vrste vezivnog sredstva na fotokatalitičku aktivnost dobijenih kompozita. 10 cm^3 vodene suspenzije TiO_2 (3 g dm^{-3}) pomešano je sa različitim masenim udelom natrijum-karboksimetil-celuloze ili teflona, kao vezivnog sredstva. Dobijena suspenzija TiO_2 i vezivnog sredstva korišćena je za impregnaciju CM sa TiO_2 u šaržnom sistemu. Impregnisani uzorci su sušeni na 105°C 2 h. Na ovaj način dobijeno je 6 različitih uzoraka, predstavljenih u tabeli 1.

Za dobijanje kompozitnih fotokatalizatora primenom metode termičkog tretmana korišten je sveže pripremljen rastvora TiCl_4 (3 g dm^{-3}), koji je bio dobijen rastvaranjem pločice titana u smeši $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$. Disk CM je potapan u 10 cm^3 rastvora TiCl_4 i impregnacija je vršena u šaržnom sistemu. Nakon potapanja CM je zagrevan na 300°C 2 h, pri čemu deponovani TiCl_4 prelazi u titan-dioksid. Ovakav postupak nanošenja Ti na karbon monolit ponovljen je tri puta. Na taj način su dobijeni kompoziti CM/ TiO_2 , koji su prikazani u tabeli 1. Postupak nanošenja TiO_2 ponovljen je na tri uzorka CM različite debljine diska sa ciljem ispitivanja uticaja debljine diska karbon monolita, kao i eksperimentalnih parametara fotokatalitičkog procesa na efikasnost fotokatalizatora za uklanjanje organskih zagađujućih materija pod UV zračenjem. Opšta oznaka dobijenih uzoraka je $\text{CM}_A/\text{TiO}_2/\text{Bx}\%$, gde A označava debljinu diska CM, B označava vezivno sredstvo, a x nam daje informaciju o vrsti, dok se $\%$ odnosi na maseni udeo vezivnog sredstva.

Tabela 1. CM fotokatalizatori dobijeni metodom potapanja i metodom termičkog tretmana

Uzorak	Metoda dobijanja	Debljina CM diska, mm	Vezivno sredstvo (Bx)	Maseni udeo vezivnog sredstva, %
CM _{1,5} /TiO ₂	termički tretman	1,5	—	—
CM ₃ /TiO ₂		3		
CM ₅ /TiO ₂		5		
CM/TiO ₂ /Bc _{0,2}	metoda potapanja	2	Natrijum-karboksimetil-celuloza (Bc)	0,2
CM/TiO ₂ /Bc _{0,25}				0,25
CM/TiO ₂ /Bc _{0,3}				0,3
CM/TiO ₂ /Bt _{0,2}			Teflon (Bt)	0,2
CM/TiO ₂ /Bt _{0,25}				0,25
CM/TiO ₂ /Bt _{0,3}				0,3

Metodom hidrotermalne sinteze dobijeni su kompozitni fotoaktalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ (TiO₂/HTC), korišćenjem rastvora glukoze i titan izopropoksida kao izvora ugljenika i titan-dioksida. Polazna reakciona smeša dobijena je mešanjem 37 cm³ rastvora glukoze različite koncentracije (5, 10, 15 i 30 g dm⁻³) i 3 cm³ 35% hlorovodonične kiseline. 6 cm³ rastvora titan izopropoksida dodato je u kapima. Dobijena reakciona smeša preneti je u teflonski autoklav (50 cm³), u kom je izvršena hidrotermalna karbonizacija na temperaturi od 160°C i povišenom pritisku u trajanju od 12 h. Nakon završetka reakcije autoklav je ohlađen do sobne temperature i suspenzija je centrifugirana. Dobijeni talog je filtriran i ispran nekoliko puta dejonizovanom vodom i etanolom, nakon čega je sušen preko noći na 60°C. Variranjem koncentracija rastvora glukoze postignuti su željeni molarni odnosi Ti/C u suspenziji: 0,05; 0,1; 0,15 i 0,30, pri čemu su nakon hidrotermalne sinteze dobijeni različiti kompozitni materijali, koji su prikazni u tabeli 2. Karakteristike dobijenih kompozitnih materijala upoređene su sa karakteristikama hidrotermalno dobijenog titan-dioksida (TiO₂-hidrotermalni), koji je dobijen po istoj proceduri polazeći od titan izopropoksida.

Kompozitni fotokatalizator sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dopiran azotom (N-TiO₂/HTC) dobijen je hidrotermalnom sintezom reakcione smeše nastale mešanjem 37 cm³ rastvora glukoze (30 g dm⁻³) sa 3 cm³ 35% hlorovodonične kiseline, 6 cm³ titan izopropoksida i različitih količina melamina (0,5; 0,1 i 0,05 g).

Uslovi hidrotermalne sinteze su bili isti kao u procesu dobijanja TiO₂/HTC kompozita. U zavisnosti od količine upotrebljenog melamina dobijeni su različiti kompozitni fotokatalizatori, prikazani u tabeli 2. Karakteristike dobijenih N-TiO₂/HTC kompozita upoređene su sa nedopiranim uzorcima.

Tabela 2. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem

Uzorak	Prekursori	Molarni odnos Ti/C	Količina melamina, g
TiO ₂ -hidrotermalni	titan izopropoksid	–	
TiO ₂ /HTC ₁		0,05	
TiO ₂ /HTC ₂	titan izopropoksid	0,1	–
TiO ₂ /HTC ₃	+ glukoza	0,15	
TiO ₂ /HTC ₄		0,30	
N _{0,05} -TiO ₂ /HTC	titan izopropoksid		0,05
N _{0,1} -TiO ₂ /HTC	+ glukoza	0,30	0,1
N _{0,5} -TiO ₂ /HTC	+ melamin		0,5

2.3. Metode karakterizacije ugljeničnih materijala i kompozitnih fotokatalizatora

Urađene su sledeće metode karakterizacije kompozitnih fotokatalizatora:

- ispitivanje morfologije i strukture površine, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM),
- određivanje specifične površine BET metodom,
- određivanje sadržaja i vrste kiseoničnih površinskih grupa rađeno je temperaturno-programiranom desorpcijom sa masenom spektrometrijom i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom,
- određivanje prisustva TiO₂ na karbon monolitu korišćenjem Raman spektroskopije,
- ispitivanje kristalne modifikacije TiO₂, rendgenskom difrakcionom analizom,
- ispitivanje sadržaja TiO₂ i ugljenika, termogravimetrijskom analizom i

- ispitivanje optičkih karakteristika apsorpcionih spektara, UV-Vis difuziono refleksionom spektroskopijom.

2.3.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajući elektronski mikroskop je korišćen za analizu morfologije i površinskih karakteristika dobijenih kompozita. Ova ispitivanja su izvršena na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na instrumentima SEM JEOL JSM 5800 na 20 keV i Mira Tescan 3X na 20 keV.

2.3.2. Određivanje specifične površine materijala

Merenje specifične površine ispitivanih materijala (S_{BET}), određivanje mikro i mezoporoznosti, kao i merenje zapremine mikropora, sa i bez nanočestica TiO_2 , određivana je prema adsorpcionim izotermama azota na temperaturi tečnog azota. Specifična površina materijala određena je primenom Brunauer-Emmet-Teller (BET) metode za linearni deo adsorpcione izoterme azota, a ukupna zapremina pora (V_{total}) određena je pri $p/p_0 = 0,998$. Raspodela veličine pora i zapremina mezopora (V_{meso}) određene su po Barrett, Joyner, Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951) metodi za desorpcioni deo izoterme, dok je zapremina mikropora (V_{micro}) i površina mezopora izračunata iz α -S grafika (Lippens et al., 1964). Ova merenja su izvedena na Katedri za neorgansku-hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na instrumentu Surface and Porosity Analyzer, Micromeritics ASAP 2020, Micromeritics Instrument Corporation (SAD), i u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke Vinča, na instrumentu Surfer (Thermo Fisher Scientific, SAD).

2.3.3. Određivanje sadržaja kiseoničnih površinskih grupa

Određivanje vrste i količine kiseoničnih grupa na površini dobijenih kompozita urađeno je metodama infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR, eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) i temperaturno programiranom

desorpcijom (TPD, eng. *Temperature-programmed desorption*). TPD metoda daje kvantitativne podatke o ukupnom broju površinskih kiseoničnih grupa, dok FTIR daje informaciju o vrsti grupa prisutnih na površini ispitivanih materijala.

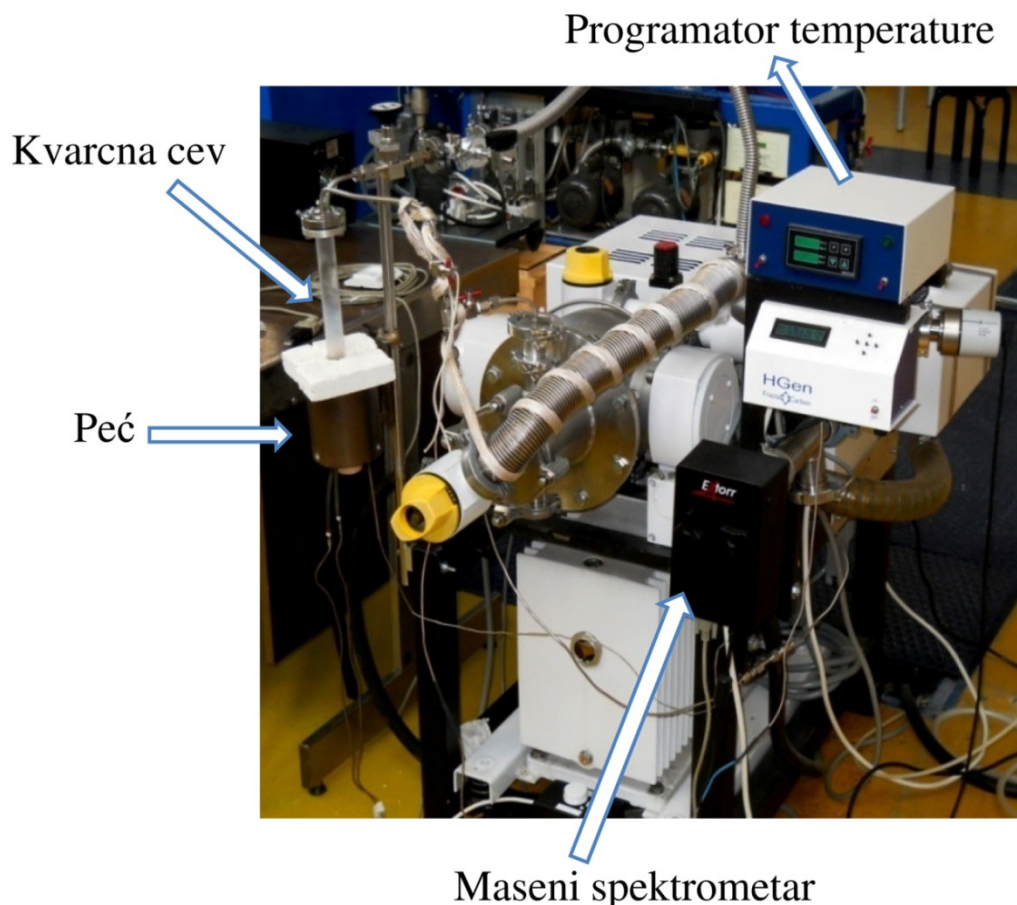
2.3.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR, eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je korišćena sa ciljem karakterizacije funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala. Ova ispitivanja izvršena su na Katedri za organsku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na instrumentu Bomem MB-Series, Hartmann Braun (Kanada). FTIR spektri uzoraka snimani su u opsegu talasnog broja 400–4000 cm^{-1} u formi KBr pastila.

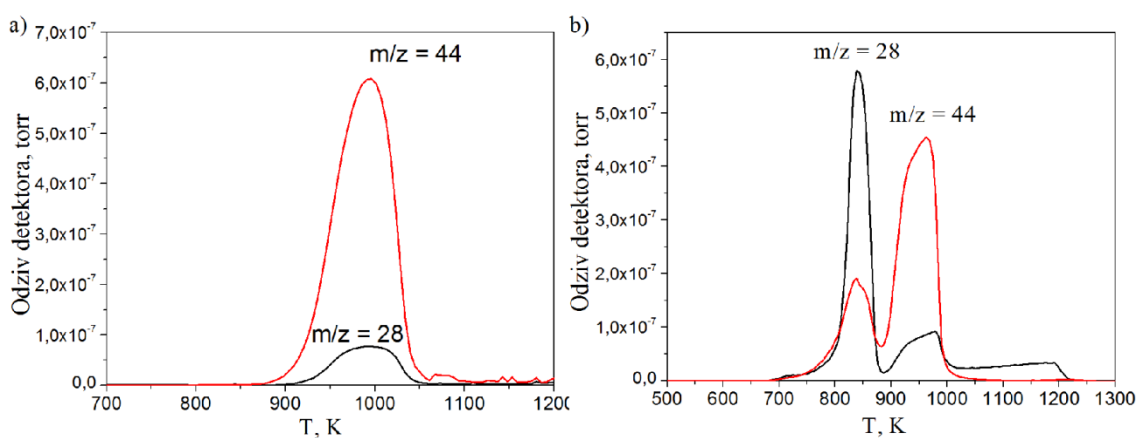
2.3.3.2. Temperaturno programirana desorpcija/masena spektrometrija

U ovoj doktorskoj disertaciji metoda TPD u sprezi sa masenom spektrometrijom (TPD/MS) je korišćena sa ciljem ispitivanja prirode i termičke stabilnosti površinskih kiseoničnih grupa na površini CM. Ova merenja su izvršena u Laboratoriji za fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča. Na slici 11 prikazana je TPD aparatura, koja se sastoji od kvarcne cevi u koju se smešta uzorak, zatim peći, programatora temperature i masenog spektrometra. Ceo sistem je povezan sa vakuumskim sistemom, koji čine mehanička i turbomolekularna pumpa. Odmerena masa uzorka od 0,1 g smešta se u kvarcnu cev i najpre se vakumira do pritiska od 10^{-7} torr na sobnoj temperaturi, a zatim podvrgava temperaturno programiranoj desorpciji sa linearnom brzinom grejanja sve do 900°C . Količina oslobođenih gasova CO i CO_2 sa površine materijala prati se Extorr 3000 (Extorr Inc) kvadrupolnim masenim spektrometrom. Dobijeni rezultati predstavljaju parcijalni pritisak ispitivanih gasova u funkciji vremena. Radi dobijanja kvantitativnih rezultata rađena je kalibracija instrumenta na osnovu termičke dekompozicije kalcijum karbonata i kalcijum oksalata *p.a.* čistoće, jer termalnom dekompozicijom ovih hemijskih jedinjenja dolazi do oslobađanja, CO_2 (kalcijum karbonat) i CO (kalcijum oksalat). Količine oslobođenih gasova direktno su proporcionalne masi kalcijum karbonata i kalcijum oksalata. Kalibracijom sistema

dobijene su konstante sistema potrebne za izračunavanje količine kiseoničnih funkcionalnih grupa. Na slici 12 prikazani su TPD/MS krive termalne dekompozicije CaCO_3 i CaC_2O_4 .

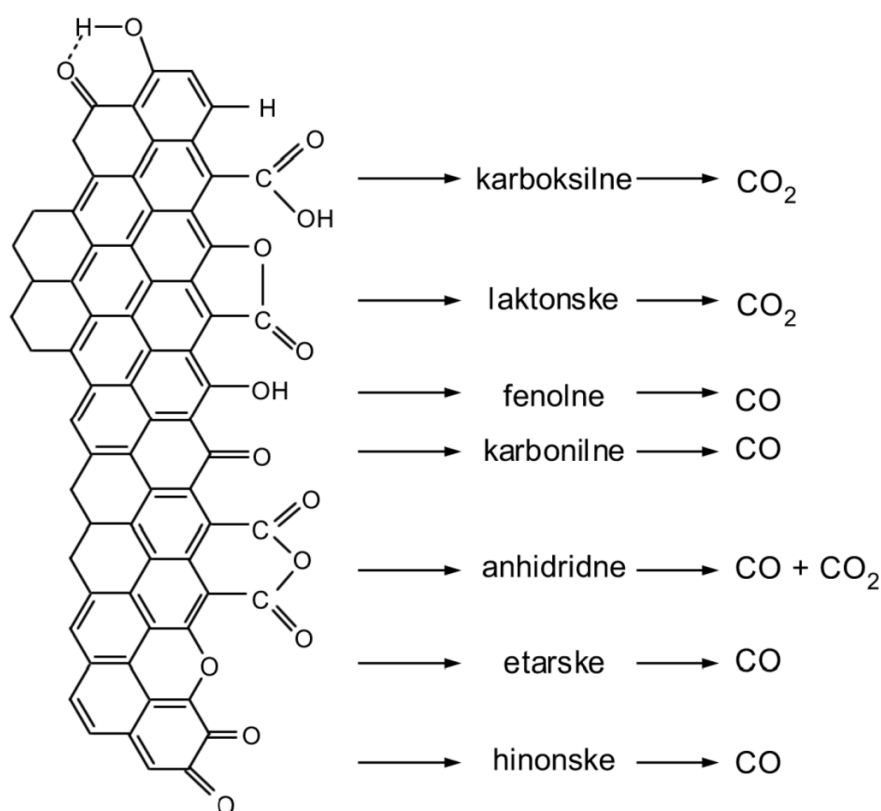


Slika 11. Izgled TPD aparature

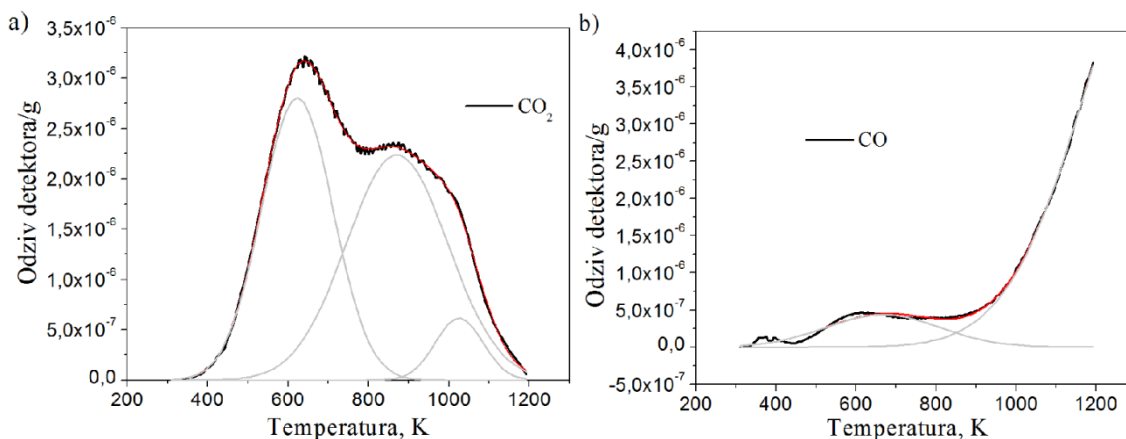


Slika 12. Tipična TPD-MS kriva termalne dekompozicije: a) kalcijum karbonata i b) kalcijum oksalata (Kalijadis et al., 2011)

Integracijom TPD krivih dobijaju se količine CO i CO₂ koji su proizvodi termalne dekompozicije grupa prisutnih na površini materijala. Temperatura dekompozicije funkcionalnih grupa zavisi od jačine veza u kiseoničnoj grupi, a količina otpuštenih gasova srazmerna je količini funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala. Kiseonične grupe na ugljeničnim materijalima tokom termalne dekompozicije oslobađaju CO₂ i CO na različitim temperaturama (slika 13) (Boehm, 2002; Figueiredo et al., 1999). Dekompozicijom karboksilnih grupa u temperaturnom intervalu 100–400°C ili laktonskih grupa u intervalu 190–650°C, dolazi do otpuštanja CO₂. CO i CO₂ pikovi potiču od dekompozicije karboksilnih anhidrida na temperaturi 350–627°C. Dekompozicijom fenolnih, karbonilnih, etarskih i hinonskih grupa dolazi do otpuštanja CO na 700–980°C (Figueiredo et al., 1999; Kalijadis et al., 2011; Szymanski et al., 2002; Vukčević, 2013). Određivanje količina površinskih kiseoničnih grupa urađeno je dekonvolucijom dobijenih TPD krivih, korišćenjem OriginPro 8.5 Fit Multi-peaks procedure. Na slici 14 prikazana je dekonvolucija TPD krivih na primeru karbon monolita.



Slika 13. Površinske grupe na ugljeničnim materijalima i njihova dekompozicija primenom temperaturno programirane desorpcije (Vukčević, 2013)



Slika 14. Dekonvolucija TPD krivih karbon monolita: a) otpuštanje CO₂ i
b) otpuštanje CO (Kalijadis et al., 2011)

2.3.4. Raman spektroskopija

Raman spektroskopija je metoda strukturne analize koja se koristi za proučavanje vibracionih, rotacionih i drugih niskih frekvencija u sistemu. Ona se oslanja na neelastična rasejanja ili Ramanova rasejanja monohromatskog svetla, obično iz lasera u vidljivoj oblasti, u blizini IR ili u blizini ultravioletnog opsega. Najčešće korišćeni laseri su: crveni (632,8 nm) i zeleni (786 nm). Promena energije daje nam informacije o vibracionim modovima u sistemu. Ova ispitivanja urađena su sa ciljem određivanja prisustva kristalnih modifikacija TiO₂ na površini karbon monolita i izvršena su u Laboratoriji za fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na instrumentu Advantage 532 Raman spectrometer (DeltaNu Inc.).

2.3.5. Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza (XRD, eng. *X-ray diffraction*) korišćena je za ispitiv/anje kristalnih modifikacija TiO₂ na površini ugljeničnih materijala. XRD difraktogrami snimani su u opsegu 2θ 20–60° brzinom skeniranja 1° min⁻¹ korišćenjem Philips PW1710 difraktometra sa CuK α zračenjem na Institutu za Multidisciplinarna Istraživanja, Univerziteta u Beogradu i korišćenjem Ital Structure APD 2000 na Katedri za opštu i neorgansku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Na osnovu XRD difraktograma izračunat je procenat anatas i rutil faze TiO₂, kao i prosečna veličina kristalita D (nm). Procenat anatas i rutil faze TiO₂ izračunat je iz sledećih formula (W. Zhao et al., 2010):

$$A \text{ (mas. \%)} = \frac{100}{1 + 1,265 (I_R/I_A)} \quad (17)$$

$$R \text{ (mas. \%)} = 100 - A \text{ (mas. \%)} \quad (18)$$

gde je I_A i I_R predstavljaju difrakcione intenzitete anatas (101) i rutil (110) kristalne faze na $2\theta = 25,6^\circ$ i $27,7^\circ$. Prosečna veličina kristalita D (nm) određena je iz XRD difraktograma prema Debaj-Šerovoj jednačini (Debye-Scherrer) (Tian et al., 2006):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

gde je k konstanta koja iznosi 0,9, λ je talasna dužina X zraka i iznosi 0,15418 nm, β (rad) je širina na polovini visine difrakcione linije i θ (rad) predstavlja difrakcioni ugao. Vrednosti za β i θ anatas i rutil faze su uzete za anatas (101) i rutil (110) difrakcione linije.

2.3.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ izvedena je na SDT Q600 instrumentu u atmosferi kiseonika sa protokom 100 cm³ min⁻¹ u temperaturnom intervalu od 0–800°C, pri brzini zagrevanja od 20°C min⁻¹. Ova merenja izvršena su na Katedri za opštu i neorgansku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

2.3.7. UV-Vis difuziono refleksiona spektroskopija

UV-Vis difuziono refleksiona spektroskopija (DRS) korišćena je za ispitivanje apsorpcionih spektara dobijenih materijala. Spektri dobijenih materijala snimani su na Shimadzu 2600 UV-VIS spektrofotometru sa integrisanom sferom u rasponu od 200–800 nm, pri čemu je kao referentni uzorak korišćen BaSO₄. Ova ispitivanja izvršena su na Institutu za Multidisciplinarna Istraživanja, Univerziteta u Beogradu.

2.4. Uklanjanje organskih zagađujućih materija iz vode

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitana je mogućnost uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vodenih rastvora primenom dobijenih kompozitnih materijala. Kako su kompozitni materijali sastavljeni od ugljenika i titan-dioksida, može se pretpostaviti da će organske zagađujuće materije biti uklonjene adsorpcijom na ugljениčnom nosaču i fotokatalitičkom razgradnjom na titan-dioksidu. Adsorpcione i fotokatalitičke karakteristike dobijenih kompozitnih materijala ispitane su korišćenjem metilensko-plavog i odabranih lekova (tabela 3).

Tabela 3. Lekovi korišćeni u procesu uklanjanja

Grupa lekova	Lek
Analgetici	Diklofenak
	Azitromicin
Antibiotici	Doksiciklin
	Eritromicin
	Bromazepam
Sedativi	Atorvastatin
	Amlodipin
Kardiovaskularni lekovi	Cilazapril
	Klopidogrel

2.4.1. Adsorpcione karakteristike kompozitnih materijala

Adsorpcione karakteristike dobijenih materijala ispitane su adsorpcijom metilensko-plavog, kao modela organske zagađujuće materije. Adsorpcija metilensko-plavog na kompozitnim fotokatalizatorima urađena je iz 50 cm³ vodenog rastvora. Adsorpcioni test kompozitnih fotokatalizatora sa karbon monolitom kao nosačem TiO₂ u protočnom sistemu vršen je bez prisustva UV zračenja sa početnom koncentracijom MB od 1 mg dm⁻³ i pH=4,7, do uspostavljanja ravnoteže adsorpcija/desorpcija. Na ovaj

način ispitane su adsorpcione karakteristike: CM_2/TiO_2 , CM_3/TiO_2 , CM_5/TiO_2 , $CM/TiO_2/Bc_{0.25}$ i $CM/TiO_2/Bt_{0.25}$.

Adsorpcione karakteristike kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 dopiranih azotom ispitane su na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. 2 g dm^{-3} N- TiO_2/HTC kompozita potopljeno je sa 50 cm^3 MB početne koncentracije 10 $mg\ dm^{-3}$. Dobijena suspenzija mešana je na magnetnoj mešalici 2 h u mraku do uspostavljanja ravnoteže adsorpcija/desorpcija. Pri istim eksperimentalnim uslovima ispitana je adsorpcija N- TiO_2/HTC kompozita (2 g dm^{-3}), pri različitim koncentracijama MB (10, 20, 50 i 75 $mg\ dm^{-3}$), u cilju dobijanja adsorpcionih izoterma. Količina MB adsorbovana na površini kompozitnih materijala u zavisnosti od vremena, praćena je kroz pad koncentracije MB u različitim vremenskim intervalima (5, 10, 15, 30, 45, 60 i 120 min).

Za određivanje koncentracije metilensko-plavog korišćen je spektrofotometar (Specol, Carl-Zeiss Jena), u vidljivoj oblasti. Takođe, snimani su spektri MB na UV spektrofotometru (UV-1800, Shimadzu) na Katedri za hemijsko inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

2.4.1.1. Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije je jedan od najvažnijih parametra koji daje informacije o karakteristikama adsorbenta, kao i o kapacitetu adsorpcije koji se može odrediti prikazom uklanjanja zagađujućih materija iz rastvora po jedinici mase adsorbenta. Ukoliko je brzina adsorpcije mala potrebno je više vremena za uklanjanje zagađujućih materija iz rastvora, što ukazuje da je korišćen materijal neadekvatan u te svrhe (Robati et al., 2016). Najčešće korišćeni modeli za ispitivanje kinetike adsorpcije su Lagergrenov model pseudo-prvog reda i model pseudo-drugog reda (Borah et al., 2015; Fu et al., 2015; Kallel et al., 2016; Robati et al., 2016).

Lagergrenov model pseudo-prvog reda je pogodniji za niske koncentracije rastvorene supstance (Robati et al., 2016). Linerani oblik pseudo-prvog reda izražen je sledećom jednačinom:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (20)$$

gde q_e (mg g^{-1}) ravnotežno adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbata, q_t (mg g^{-1}) količina adsorbata u vremenu t (min) i k_1 (1 min^{-1}) je konstanta brzine pseudo-prvog reda. Konstanta brzine se može dobiti iz nagiba linearne zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od vremena. Ukoliko je vrednost korelacionog koeficijenta bliska 1, može se reći da se proces adsorpcije pokorava kinetici pseudo-prvog reda.

Kinetika pseudo-drugog reda može se opisati sledećom jednačinom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (21)$$

gde q_e i q_t (mg g^{-1}) predstavljaju ravnotežno adsorbovanu količinu adsorbata, odnosno količinu adsorbata u vremenu t po jedinici mase adsorbata i k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) predstavlja konstantu brzine pseudo-drugog reda. Iz nagiba i odsečka prave t/q_t u zavisnosti od t , mogu se odrediti q_e i k_2 . Kada je vrednost korelacionog koeficijenta bliska jedinici, može se reći da se proces adsorpcije odvija po ovom kinetičkom modelu.

2.4.1.2. Adsorpcione izoterme

Proces adsorpcije može se proučavati na više načina. Jedan od najčešćih načina je putem adsorpcionih izoterma. Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost adsorbovane količine supstance na adsorbentu i ravnotežne koncentracije u sistemu, pri konstantnoj temperaturi. U literaturi postoji nekoliko jednačina koje opisuju adsorpciju na granici faza čvrsto-tečno i to su: *Lengmirova i Frojndlijeva adsorpciona izoterma* (Borah et al., 2015; Foo and Hameed, 2010; Fu et al., 2015; Kallel et al., 2016).

Lengmirova adsorpciona izoterma je model koji se bazira na pretpostavci da se adsorpcija odvija u monosloju i da je površina adsorbenta homogena. Ovaj model adsorpcione izoterme može se opisati sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (22)$$

gde je:

C_e – ravnotežna koncentracija rastvora

q_e – ravnotežna koncentracija adsorbovane supstance

Q_0 – količina adsorbovane supstance po gramu adsorbenta

b – Lengmirova konstanta

Preuređivanjem ove jednačine dobijamo sledeću jednačinu:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{b \cdot Q_0} \right) + \left(\frac{1}{Q_0} \right) \cdot C_e \quad (23)$$

Ovaj tip jednačine može se prikazati kao jednačina prave u koordinatnom sistemu $C_e/q_e - q_e$. Konstante Q_0 i b mogu se odrediti iz vrednosti nagiba ($1/Q_0$), odnosno odsečka na ordinatnoj osi $1/(b \cdot Q_0)$.

Frojndliihova adsorpciona izoterma je model koji se bazira na pretpostavci da dolazi do pojave višeslojnog procesa adsorpcije na heterogenoj površini adsorbenta, odnosno ona predstavlja linearnu zavisnost između adsorpcionog kapaciteta i koncentracije adsorbata, kada se ova zavisnost predstavi u logaritamskoj skali. Frojndliihova jednačina glasi:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (24)$$

gde je:

q_e – ravnotežna koncentracija adsorbovane supstance

K_f, n – empirijske konstante

C_e – ravnotežna koncentracija rastvora

Logaritmovanjem prethodne jednčine dobijamo:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (25)$$

Ovaj tip jednačine može se prikazati kao jednačina prave u koordinatnom sistemu $\ln q_e - \ln C_e$. Koeficijent K_f i n mogu se odrediti iz nagiba prave ($1/n$), odnosno iz odsečka na ordinatnoj osi ($\ln K_f$). Vrednost nagiba predstavlja meru intenziteta adsorpcije, odnosno heterogenosti površine. Što je vrednost nagib bliža nuli to ukazuje da je površina heterogenija (Robati et al., 2016). Ukoliko je niža vrednost odsečka to ukazuje na nizak nivo adsorpcije, dok za višu vrednost konstante K_f imamo visok kapacitet adsorpcije.

2.4.2. Fotokatalitička aktivnost kompozitnih materijala

Fotokatalitička aktivnost kompozitnih materijala ispitana je u procesu razgradnje metilensko-plavog i odabranih lekova. U slučaju kada je korišćen kompozitni fotokatalizator sa karbon monolitom kao nosačem TiO_2 (tabela 1, Poglavlje 2.2) fotokatalitička efikasnost je ispitana fotodegradacijom vodenog rastvora MB (1 mg dm^{-3} i $\text{pH}=4,7$). Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku u protočnom sistemu sa brzinom protoka od $2,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Celokupan proces uklanjanja MB sastoji se od dve faze. Proces adsorpcije predstavlja prvu fazu procesa i vršen je u mraku prvih 45 minuta do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže, a druga faza je fotokatalitička razgradnja koja je izvođena u prisustvu UV zračenja. Kao izvor UV zračenja korišćena je živina lampa pod visokim pritiskom (Philips, HPLN 125 W, sa emisijom trakama u UV oblasti na 304, 314, 335 i 366, sa maksimalnom emisijom na 366 nm). Položaj lampe je bio takav da UV zraci osvetljavaju prednju stranu diska CM. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje izračunata je kao $(C_{\text{MB}}/C_{0,\text{MB}}) \times 100\%$, gde je $C_{0,\text{MB}}$ – početna koncentracija MB, C_{MB} – koncentracija MB tokom fotokatalitičke razgradnje. U cilju povećanja fotokatalitičke aktivnosti kompozitnog materijala određeni su optimalni parametri sistema i optimalna debljina diska CM. Takođe, testiran je i uticaj količine vezivnog sredstva u kompozitnom fotokatalizatoru na njegovu fotokatalitičku aktivnost.

Fotokatalitička aktivnost kompozitnih fotokatalizaora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 (tabela 2, Poglavlje 2.2) ispitana je fotokatalitičkom razgradnjom MB i odabranih lekova (tabela 3). Svi eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku sa 1 g dm^{-3} TiO_2/HTC kompozita i početnom koncentracijom MB 10 mg dm^{-3} . Dobijena suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 60 minuta u mraku do uspostavljanja ravnoteže adsorpcija/desorpcija, nakon čega je izložena UV zračenju pomoću živine lampe pod visokim pritiskom. UV lampa je bila postavljena na 10 cm iznad rastvora MB. Proces adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje trajao je 5 h. Tokom procesa fotokatalitičke razgradnje u određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci koji su filtrirani kroz $0,45 \mu\text{m}$ PVDF filtere, nakon čega je merena koncentracija MB. Ispitana je i fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ kompozitnog materijala u prisustvu vidljivog zračenja (sijalica sa volframovim

vlaknom, 150 W), pod istim eksperimentalnim uslovima. Takođe, fotokatalitička aktivnost TiO₂/HTC kompozita ispitana je u procesu razgradnje odabranih lekova iz multikomponentnog rastvora. Početna koncentracija svakog leka iznosila je 100 µg dm⁻³, pri čemu su uslovi izvođenja bili isti kao za razgradnju MB. Koncentracija rastvora MB određena je korišćenjem spektrofotometra, dok je koncentracija lekova praćena metodom tečne hromatografije visoke performanse u kombinaciji sa tandem masenom spektroskopijom (HPLC-MS/MS).

Fotokatalitička aktivnost kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dopiranih azotom (tabela 2, Poglavlje 2.2) ispitana je primenom metilensko-plavog i odabranih lekova (tabela 3). Eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku u prisustvu N-TiO₂/HTC kompozita (2 g dm⁻³) i početnim koncentracijama MB 10 i 25 mg dm⁻³. Takođe, ispitana je fotokatalitička aktivnost N_{0,05}-TiO₂/HTC kompozita (1 g dm⁻³), pri početnoj koncentraciji MB 50 mg dm⁻³. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 60 minuta u mraku do uspostavljanja ravnoteže adsorpcija/desorpcija, nakon čega je suspenzija izložena UV ili vidljivom zračenju. Za simuliranje UV zračenja korišćena je živina lampa pod visokim pritiskom, dok je za vidljivo zračenje korišćena sijalica sa volframovim vlaknom (150 W). Lampa se nalazila na rastojanju 10 cm od rastvora MB. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci koji su centrifugirani 4 min na 5000 o min⁻¹ da bi se odvojio materijala od rastvora MB i merena je koncentracija MB. Celokupan proces adsorpcije i razgradnje trajao je 3 h. Takođe, ispitana je i fotokatalitička aktivnost N-TiO₂/HTC kompozita u procesu razgradnje odabranih lekova iz multikomponentnog rastvora. Početna koncentracija svakog leka iznosila je 5 mg dm⁻³, koncentracija kompozitnog materijala je bila 1 g dm⁻³, pri čemu su uslovi izvođenja bili isti kao za razgradnju MB. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci koji su filtrirani kroz 0,45 µm PVDF filtere, nakon čega je merena koncentracija lekova primenom HPLC-MS/MS metode.

2.4.2.1. Kinetika fotokatalitičke razgradnje

Uticaj početne koncentracije rastvorene supstance na procenat fotokatalitičke razgradnje većine organskih zagađujućih materija opisan je kinetikom pseudo-prvog

reda koja je predstavljena Lengmir–Hinšelvudovim (L–H) modelom, koji je modifikovan za heterogeno fotokatalitičke reakcije. Prema tome, za objašnjavanje kinetike heterogenih fotokatalitičkih procesa najčešće je korišćen L–H kinetički model, koji se može smatirati „standardom”. Heterogeno katalizovana reakcija predstavlja niz od tri uzastopna koraka: adsorpcija, površinska reakcija i desorpcija koja je znatno sporiji proces od ostalih (Evgenidou et al., 2005; Hamad et al., 2016; Konstantinou and Albanis, 2003; Montazerzohori et al., 2007; Zamostny and Belohlav, 2002). Turchi i Ollis (Turchi and Ollis, 1990) su prvi predložili jednačinu L–H kinetičkog modela po kojoj se brzina reakcije r ($\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) može prikazati sledećom jednačinom:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{ads}C}{1+K_{ads}C} \quad (26)$$

gde je C (mg dm^{-3}) početna koncentracija reaktanta, t (min) vreme ozračivanja, k ($\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) konstanta brzine reakcije i K_{ads} ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) Lengmir–Hinšelvudova ravnotežna konstanta, tj. adsorpcioni koeficijent zagađujućih materija na površini TiO_2 .

Integraljenjem jednačine (26) dobija se sledeća jednačina:

$$\ln \frac{C_0}{C} + K_{ads} \cdot (C_0 - C) = k \cdot K_{ads} \cdot t \quad (27)$$

Kada je početna koncentracija zagađujućih materija (C_0) vrlo mala (za milimolarne rastvore) jednačina 27 se pojednostavljuje i može se prikazati sledećom jednačinom (Hamad et al., 2016; Konstantinou and Albanis, 2003):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot K_{ads} \cdot t = k_{app} \cdot t \quad \text{ili} \quad C = C_0 \cdot e^{-k_{app} \cdot t} \quad (28)$$

Jednačina (28) predstavlja jednačinu kinetike pseudo-prvog reda, a k_{app} je konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda. Takođe, ova jednačina predstavlja linearnu zavisnost $\ln(C_0/C)$ u funkciji t , i iz njenog nagiba može se izračunati k_{app} .

2.5. Metoda tačne hromatografije visoke performanse u kombinaciji sa tandem masenom spektroskopijom – HPLC-MS/MS

Koncentracija odabranih lekova praćena je primenom HPLC-MS/MS metode. HPLC sistem koji je korišćen za razdvajanje odabranih lekova na reverzno-faznoj koloni Zorbax Eclipse XDB-C18, dužine 75 mm, unutrašnjeg prečnika 4,6 mm i

veliĉine ĉestica 3,5 μm (Agilent Technologies, SAD). Mobilna faza se sastojala od vode (A), metanola (B) i 10% sirĉetne kiseline (C) i gradijent promene mobilne faze prikazan je u tabeli 4.

Alikvot od 10 μl vodenog rastvora je injektiran u HPLC sistem. Za detekciju i kvantifikaciju odabranih lekova korišćen je LTQ XL maseni spektrometar sa linearnim jonskim trapom. Korišćena je elektrosprej jonizaciona tehnika i svi lekovi su analizirani u pozitivnom jonizacionom modu. Na osnovu dobijenih MS² spektara lekova odabrani su najintenzivniji fragmentni joni, a SRM mod je odabran za kvantifikaciju ispitivanih lekova. U tabeli 5 dati su parametri instrumentalne HPLC-MS/MS metode za kvantitativno odreĊivanje odabranih lekova.

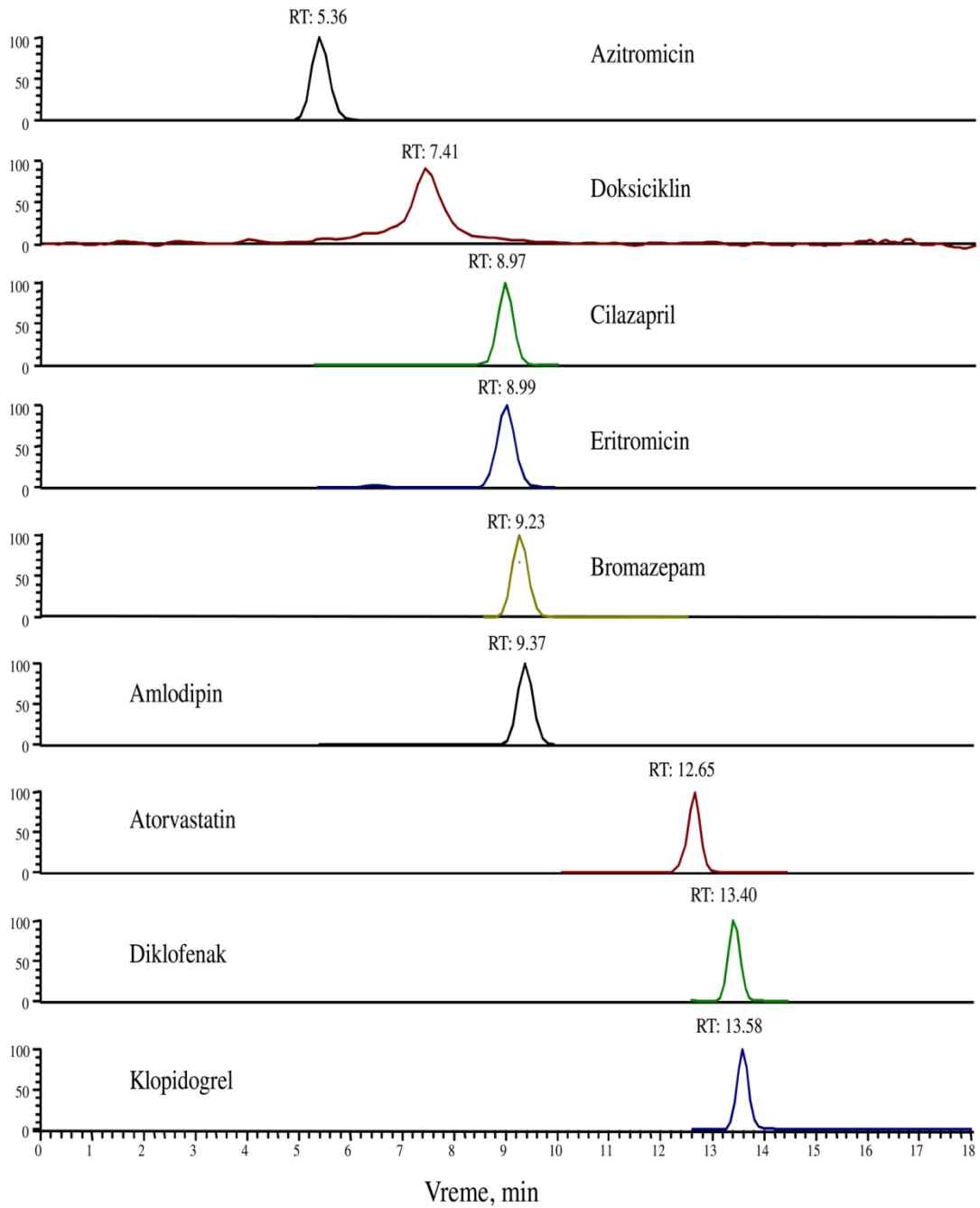
Tabela 4. Gradijent mobilne faze

Vreme, min	A, %	B, %	C, %	Protok, cm ³ min ⁻¹
0	65	33	2	0,6
12,00	0	98	2	0,6
18,00	0	98	2	0,6
18,01	0	100	0	1
23,00	0	100	0	1
23,01	65	33	2	0,6
33,00	65	33	2	0,6

Tabela 5. Parametri instrumentalne HPLC-MS/MS metode za kvantitativno odreĊivanje odabranih lekova

Lek	Retenciono vreme, min	Prekursor jon, m/z	Koliziona energija, %	Produkt jon, m/z	Opseg izolovanja produkt jona
Azitromicin	5,36	749	30	591	2
Doksiciklin	7,41	445	25	428	2
Cilazapril	8,97	418	23	211	2
Eritromicin	8,99	734	26	576	2
Bromazepam	9,23	316	36	288	1
Amlodipin	9,37	408	25	237	2
Atorvastatin	12,65	559	25	466	2
Diklofenak	13,40	295	28	277	1
Klopidogrel	13,58	321	28	211	2

Na slici 15 prikazan je masni hromatogram, i na osnovu površina pikova, očitanih sa masenih hromatograma uzoraka i standrada, dobijene su koncentracije svakog od ispitivanih lekova.



Slika 15. Maseni hromatogram vodenog rastvora odabranih lekova, koncentracije $100 \mu\text{g dm}^{-3}$

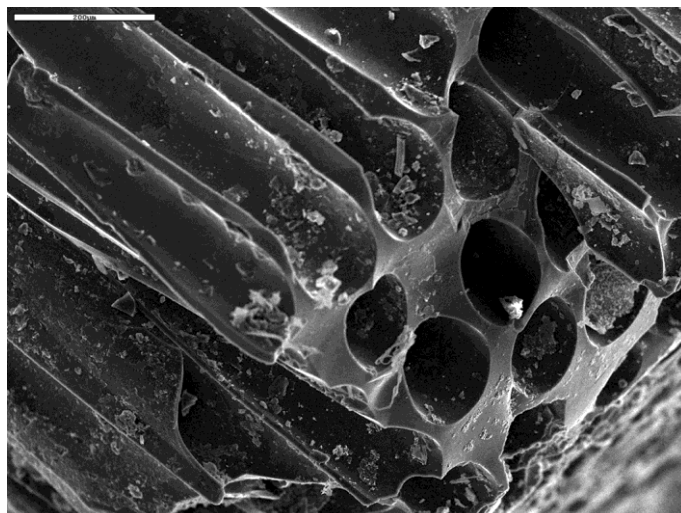
3. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovoj doktorskoj disertaciji razvijena je optimalna metoda za dobijanje efikasnih kompozitnih fotokatalizatora sa ugljeničnim materijalima (karbon monolit i hidrotermalni ugljenik) kao nosačima TiO₂. Kompozitni fotokatalizatori sa karbon monolitom kao nosačem TiO₂ dobijeni su primenom metode potapanja i metode termičkog tretmana uz korišćenje različitih vezivnih sredstava i različite debljine diska CM, a sve sa ciljem dobijanja što efikasnijeg kompozitnog fotokatalizatora. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dobijeni su hidrotermalnom sintezom. Variranjem koncentracije rastvora glukoze u polaznoj reakcionoj smeši dobijeni su različiti kompozitni materijali. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dopirani azotom pripremani su sa ciljem njihove primene za razgradnju organskih zagađujućih materija u prisustvu vidljivog zračenja. Različiti kompozitni materijali dobijeni su variranjem količine dodatog melamina u polaznoj reakcionoj smeši. Dobijeni kompozitni fotokatalizatori su okarakterisani i ispitana su njihova adsorpciona i fotokatalitička svojstva u procesu uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vode.

3.1. Kompozitni fotokatalizatori sa karbon monolitom kao nosačem TiO₂

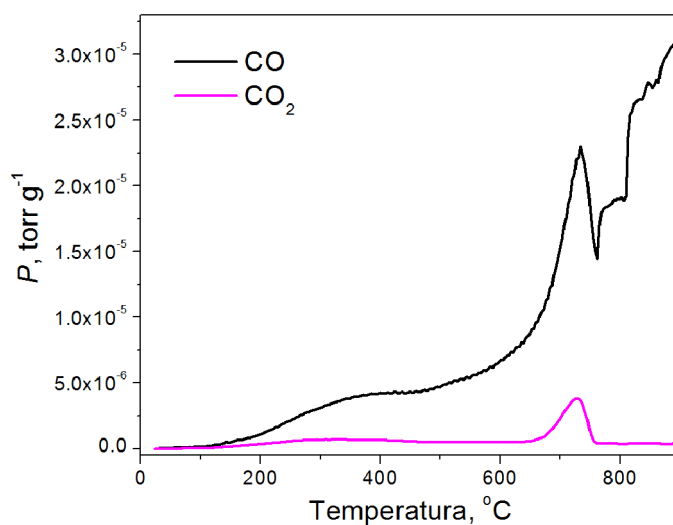
3.1.1. Karakterizacija CM

Ispitivanje karakteristika CM urađeno je SEM, BET i TPD analizom. Na slici 16 prikazana je SEM fotografija poprečnog preseka karbon monolita sa koje se vidi da osnovu strukture karbon monolita čine paralelni kapilarni otvori kroz materijal. Vrednost specifične površine karbon monolita je $S_{\text{BET}} = 344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, što je posledica kompozitne strukture ovog materijala. Osnovu karbon monolita čini staklasti karbon, koji generalno ima vrlo malu specifičnu površinu (Bačić-Vukčević et al., 2006), i aktivni ugalj, koji oblaže unutrašnje zidove kapilara, i koji doprinosi većoj vrednosti specifične površine.



Slika 16. SEM fotografija poprečnog preseka karbon monolita (Vukčević et al., 2013)

Vrsta i količina kiseoničnih grupa, prisutnih na površini CM određena je temperaturno-programiranom desorpcijom. TPD profili otpuštanja CO₂ i CO prikazani su na slici 17.



Slika 17. TPD profil otpuštanja CO i CO₂ sa površine CM

CO₂ desorpcioni profil karakteriše intezivan pik na relativno visokoj temperaturi oko 735°C. Pored toga, u CO desorpcionom profilu prisutan je pik na temperaturi koja korespondira sa maksimumom u CO₂ desorpcionom profilu, što ukazuje na postojanje anhidridnih grupa (Domingo-García et al., 2002). CO desorpcioni profil karakteriše široki maksimum na temperaturi oko 400°C, koja predstavlja nisku temperaturu za

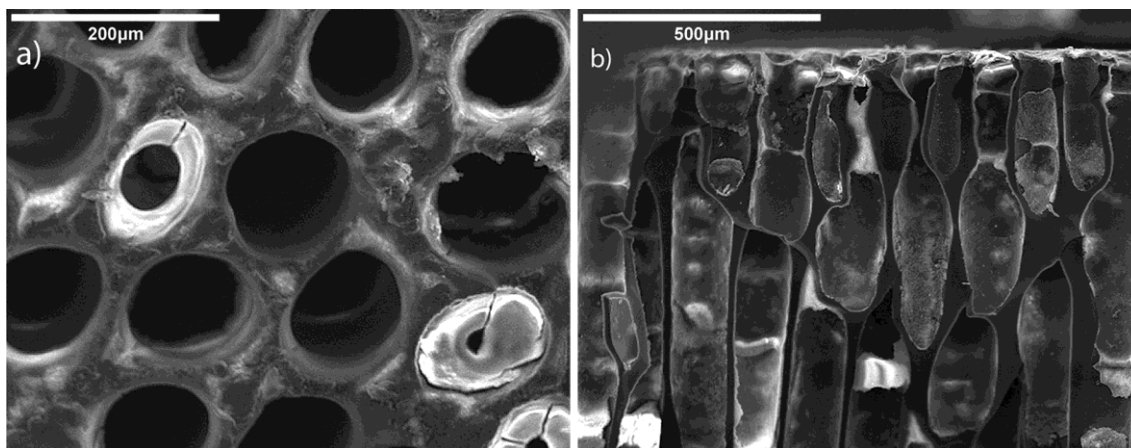
termalnu dekompoziciju površinskih kiseoničnih grupa, koje oslobađaju CO. Na osnovu literaturnih podataka, ovaj niskotemperaturni pik može biti posledica termalne dekompozicije karbonilne i karboksilne grupe u α -supstituisane ketone i aldehide (Szymanski et al., 2002). Oslobađanje CO na temperaturama višim od 800°C potiče od dekompozicije fenolnih, etarskih, karbonilnih ili hinonskih grupa (Kalijadis et al., 2011). Količine grupa koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO i CO₂ dobijene su integracijom odgovarajućih TPD krivih i prikazane su u tabeli 6. Na osnovu analize CO i CO₂ TPD profila, kao na osnovu izračunatih vrednosti količina površinskih kiseoničnih grupa, može se primetiti da su na površini karbon monolita dominantne CO oslobađajuće kiseonične grupe, dok su grupe koje oslobađaju CO₂ (karboksilne i laktoske) prisutne u znatno manjoj količini.

Tabela 6. Količina površinskih kiseoničnih grupa dobijena TPD/MS metodom

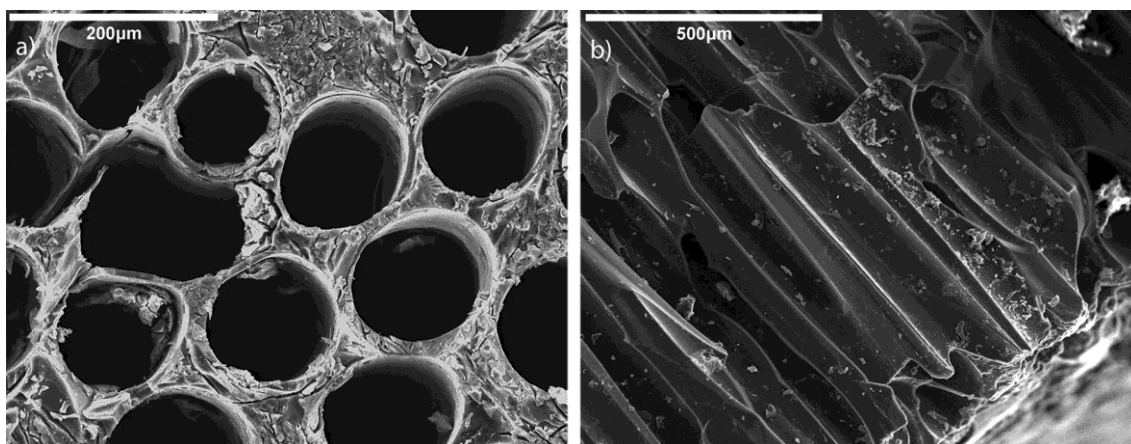
Uzorak	Q_{CO} , mmol g ⁻¹	Q_{CO_2} , mmol g ⁻¹	$Q_{CO} + Q_{CO_2}$, mmol g ⁻¹
CM	2,256	0,442	2,698

3.1.2. Karakterizacija CM/TiO₂ kompozita

U cilju određivanja morfologije CM/TiO₂ kompozita, kao i morfologije nanetog TiO₂, urađena je SEM analiza. Mikrostruktura kompozitinih fotokatalizatora sa karbon monolitom kao nosačem TiO₂ dobijenih metodom potapanja i metodom termičkog tretmana prikazana je na slikama 18 i 19. SEM fotografije pokazuju vidljive razlike u nanetom sloju TiO₂ na CM. Upotreba vezivnog sredstva kod metode potapanja može dovesti do začepljenja kapilarnih kolona CM i formiranja heterogenog sloja TiO₂ (slika 18a i 18b). S druge strane, korišćenjem metode termičkog tretmana dobija se homogeniji sloj TiO₂ na površini CM i ne dolazi do blokiranja kapilarnih kolona (slika 19a i 19b). Korišćenjem metode termičkog tretmana, sloj TiO₂ na površini CM se dobija naizmeničnim potapanjem CM u rastvor TiCl₄, i zagrevanjem materijala, pri čemu dolazi do formiranja titan-dioksida. Uzastopnim ponavljanjem postupaka potapanja i zagrevanja, dobija se homogeni sloj TiO₂.



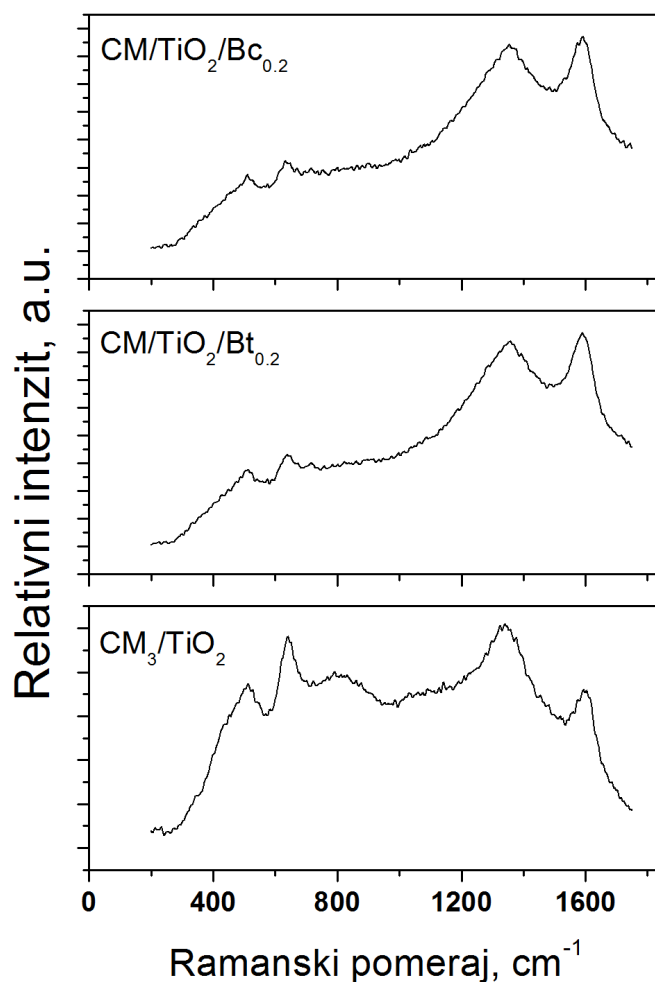
Slika 18. SEM fotografija uzorka dobijenog metodom potapanja ($\text{CM}_2/\text{TiO}_2/\text{Bt}_{0,2}$): a) sa prednje strane i b) poprečnog preseka



Slika 19. SEM fotografija uzorka dobijenog metodom termičkog tretmana (CM/TiO_2): a) sa prednje strane i b) poprečnog preseka

Metodom Raman spektroskopije ispitani su uzorci sa i bez vezivnog sredstva: $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bc}_{0,2}$, $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bt}_{0,2}$ i CM_3/TiO_2 . Na slici 20 prikazan je Raman spektar koji potvrđuje prisustvo TiO_2 na svim ispitivanim uzorcima. Glavne karakteristike svih dobijenih spektara su dva široka pika, D pik na 1340 cm^{-1} i G pik na 1590 cm^{-1} . Prisustvo ova dva pika G i D pika karakteristično je za neuređene sp^2 ugljenične materijale. G pik potiče od vibracija istežanja veza između ugljenikovih sp^2 atoma u lancu i u prstenu. D pik potiče od „dišućih” vibracija sp^2 atoma u prstenu i ovaj tip vibracija se javlja kod narušene idealne strukture grafita (Ferrari and Robertson, 2000). Kod svih ispitivanih uzorka prisustni su pikovi na 510 cm^{-1} i 639 cm^{-1} , koji potiču od

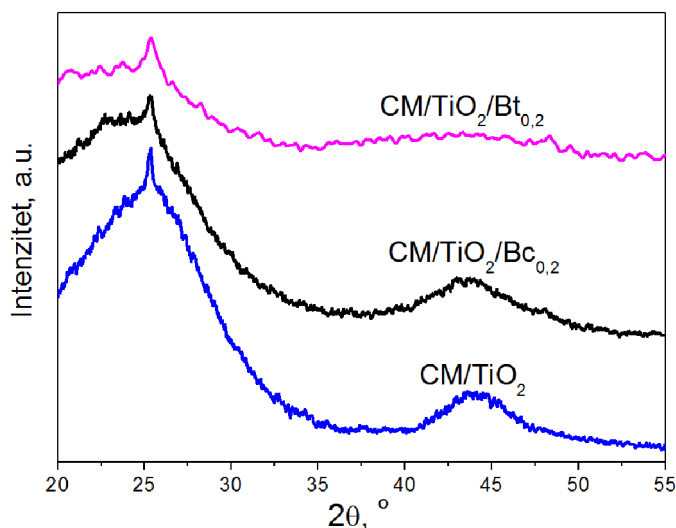
anatas kristalne modifikacije TiO_2 , dok se kod uzorka CM_3/TiO_2 uočava i prisustvo pika slabijeg intenziteta na 837 cm^{-1} koji potiče od rutil kristalne modifikacije (Ma et al., 2007). Pikovi koji potiču od anatas modifikacije su intenzivniji kod kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom termičkog tretmana, nego pikovi kod kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom potapanja. Razlika u intenzitetu pikova anatas modifikacije najverovatnije je posledica različitog stepena pokrivenosti čestica TiO_2 vezivnim sredstvom.



Slika 20. Raman spektri $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bc}_{0.2}$, $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bt}_{0.2}$ i CM_3/TiO_2

Kristalne modifikacije TiO_2 deponovane na površini CM, metodom potapanja i metodom termičkog tretmana, ispitane su XRD analizom (slika 21). Na XRD difraktogramima svih ispitivanih uzoraka može se uočiti difrakcioni pik na vrednosti $2\theta = 25,35^\circ$, koji potiče od anatas (101) kristalne modifikacije TiO_2 (Jin et al., 2010), što

je u saglasnosti sa rezultatima Raman spektroskopije. Međutim, prisustvo rutil kristalne modifikacije u Raman spektru (slika 20) za uzorak CM_3/TiO_2 nije potvrđeno XRD analizom, jer se ne uočava prisustvo pika na $2\theta = 27,7^\circ$ za rutil fazu (slika 21).



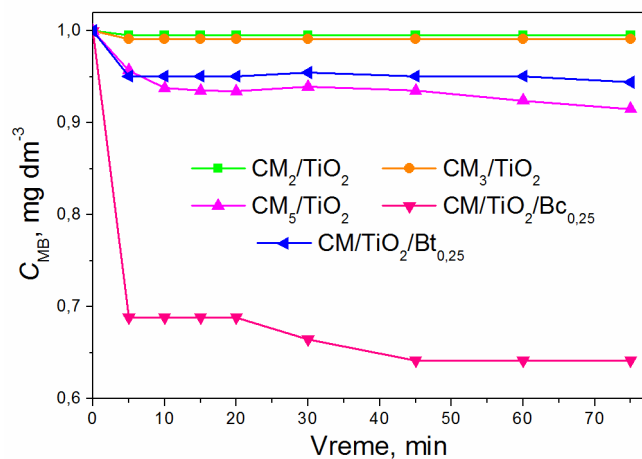
Slika 21. XRD difraktogrami $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bt}_{0,2}$, $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bc}_{0,2}$ i CM_3/TiO_2

3.1.3. Primena CM/TiO_2 kompozita za uklanjanje metilensko-plavog iz vode

Kompoziti karbon monolita i TiO_2 , dobijeni primenom metode potapanja i metode termičkog tretmana, korišćeni su za uklanjanje MB iz vode. Ispitane su adsorpcione karakteristike i fotokatalitička aktivnost kompozita, kao i uticaj primenjene metode dobijanja na efikasnost ovih materijala u uklanjanju MB. Takođe, ispitan je uticaj vrste i količine vezivnog sredstva, korišćenog kod metode potapanja, kao i debljina diska CM, korišćenog kod metode termičkog tretmana, na adsorpcione i fotokatalitičke karakteristike dobijenih kompozita.

Uticaj primenjenih parametara dobijanja na adsorpcione karakteristike CM/TiO_2 kompozita ispitana je adsorpcijom iz rastvora MB. Na slici 22 prikazana je zavisnost koncentracije MB od vremena adsorpcije. Kao što se sa slike 22 može primetiti, različiti parametri dobijanja utiču na adsorpcione karakteristike kompozita. Najbolje adsorpcione karakteristike pokazao je uzorak $\text{CM}/\text{TiO}_2/\text{Bc}_{0,25}$, koji je dobijen metodom potapanja uz korišćenje natrijum-karboksimetil-celuloze kao vezivnog sredstva. Pošto natrijum-karboksimetil-celuloza može da deluje kao jonski izmenjivač (Jin et al., 2010),

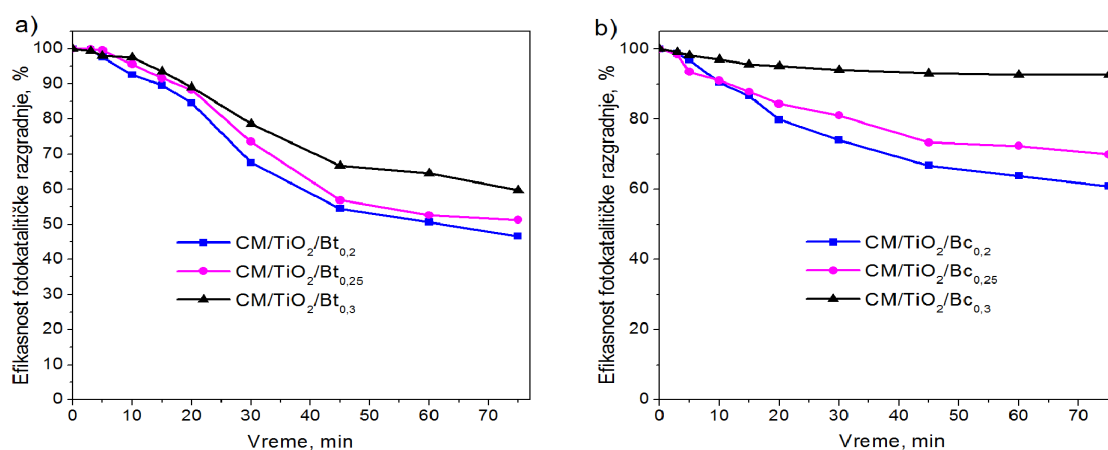
smanjenje koncentracije MB može biti posledica dva simultana procesa koja se dešavaju na površini CM/TiO₂/Bc_{0,25}: adsorpcije na površini CM i jonske izmene između MB i natrijum-karboksimetil-celuloze. Kod uzoraka kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom termičkog tretmana (CM₂/TiO₂, CM₃/TiO₂ i CM₅/TiO₂), rezultati pokazuju da debljina diska CM utiče na adsorpciju MB. Sa porastom debljine diska CM dolazi do povećanja adsorpcione efikasnosti kompozita. U protočnom sistemu, deblji disk obezbeđuje duži kontakt između rastvora MB i aktivnog uglja koji se nalazi na unutrašnjim zidovima kapilarnih kolona karbon monolita, a koji je zaslužan za adsorpciju.



Slika 22. Adsorpcija MB na površini CM/TiO₂ kompozita

Fotokatalitička aktivnost kompozitnih fotokatalizatora ispitana je u procesu uklanjanja MB iz vodenih rastvora u prisustvu UV zračenja. Kao što je opisano u Eksperimentalnom delu (2.4.2.), nakon uravnoteženja adsorpcije MB u mraku, upaljena je UV lampa i obezbeđeni su uslovi za fotokatalitičku razgradnju MB. Ispitana je efikasnost kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom termičkog tretmana i metodom potapanja uz korišćenje natrijum-karboksimetil-celuloze ili teflona, kao vezivnog sredstva u fotokatalitičkoj razgradnji MB zaostalog u rastvoru nakon adsorpcije. Na slici 23 prikazana je fotokatalitička efikasnost kompozita dobijenih metodom potapanja. Najveći procenat razgradnje MB postignut je kod uzorka CM/TiO₂/Bt_{0,2}. Sa porastom količine teflona dolazi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti kompozita (slika 23a). Takođe, sličan trend primećen je i kod kompozitnih

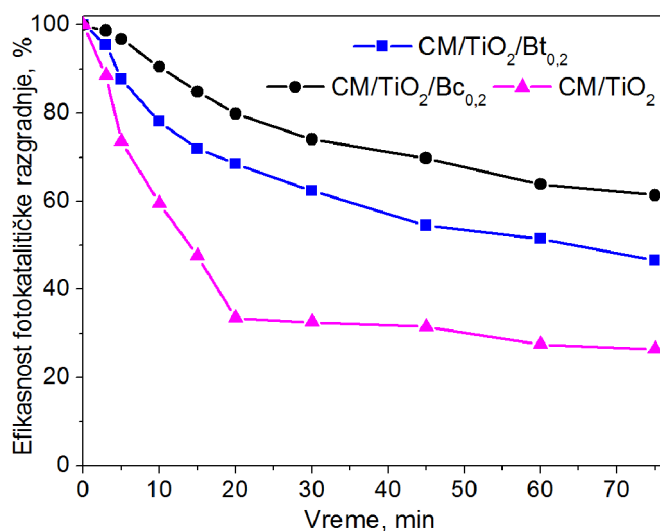
fotokatalizatora dobijenih sa natrijum-karboksimetil-celulozom, kao vezivnim sredstvom. Kao što je prikazano na slici 23b, najveći procenat razgradnje MB dobijen je u prisustvu uzorka sa najmanjom količinom natrijum-karboksimetil-celuloze (CM/TiO₂/Bc_{0,2}). Kompozitni materijali dobijeni upotrebom teflona kao veziva pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na kompozite dobijene upotrebom natrijum-karboksimetil-celuloze, što može biti posledica prirode vezivnog sredstva i različite pokrivenosti čestica TiO₂ vezivom.



Slika 23. Razgradnja MB u prisustvu kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom potapanja primenom: a) teflona i b) natrijum-karboksimetil-celuloze, kao vezivnog sredstva

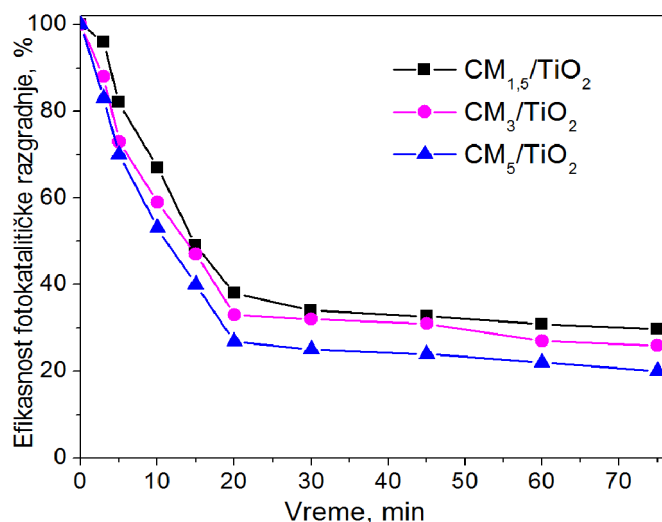
Količina vezivnog sredstva takođe utiče na fotokatalitičku aktivnost svih ispitivanih kompozitnih fotokatalizatora jer se korišćenjem najmanje količine veziva postiže najbolja fotokatalitička aktivnost. Jedan od razloga smanjenja fotokatalitičke aktivnosti kompozitnih fotokatalizatora sa povećanjem količine veziva može poticati od maskiranja čestica TiO₂ na površini karbon monolita, kao i u porama (slika 18). U cilju ispitivanja uticaja prisustva vezivnog sredstva na fotokatalitičku aktivnost, upoređene su karakteristike kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom potapanja sa karakteristikama kompozita dobijenih metodom termičkog tretmana. Kao što je prikazano na slici 24, uzorci koji su dobijeni metodom termičkog tretmana, bez prisustva vezivnog sredstva, imaju bolju fotokatalitičku aktivnost nego kompozitni fotokatalizatori dobijeni metodom potapanja. Metoda termičkog tretmana korišćena za dobijanje kompozitnih materijala obezbeđuje homogeniju raspodelu TiO₂ čestica koje

nisu pokrivene vezivom, pa su dobijeni kompoziti fotokatalitički aktivniji. Bolja dostupnost TiO_2 čestica kod uzorka dobijenog metodom termičkog tretmana potvrđena je prisustvom pikova anatas modifikacije u Raman spektru (slika 20) i XRD difraktogramu (slika 21). Takođe, u odsustvu veziva lakše dolazi do adsorpcije MB na poroznoj površini CM. Visok stepen adsorpcije pojačava fotokatalitičku aktivnost, jer je adsorbovano MB dostupnije za razgradnju na TiO_2 česticama. Ovi rezultati su u saglasnosti sa zapažanjima iz literature (Kim et al., 2012). Pri uključivanju UV lampe dolazi do fotokatalitičke razgradnje adsorbovanih molekula MB na površini CM/TiO_2 . Nakon toga, površinske kiseonične grupe su ponovo dostupne za adsorpciju, što podiže fotokatalitičku aktivnost uzorka CM/TiO_2 , i samim tim povećavaju efikasnost uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vode.



Slika 24. Razgradnja MB u prisustvu CM/TiO_2 sa i bez vezivnog sredstva

Takođe, ispitan je uticaj debljine diska CM na fotokatalitičku aktivnost kompozitnih fotokatalizatora dobijenih metodom termičkog tretmana. Fotokatalitička aktivnost uzoraka CM/TiO_2 kompozita, pri različitim debljinama diska procenjena je merenjem procenta obezbojavanja MB pod uticajem UV zračenja, nakon uspostavljanja ravnoteže adsorpcija/desorpcija u mraku. Kriva razgradnje prikazana je na slici 25.



Slika 25. Razgradnja MB u prisustvu CM /TiO₂ za različite debljine diska CM

Dobijeni rezultati pokazuju da procenat razgradnje MB na ispitivanim uzorcima prati sledeći redosled: $CM_5/TiO_2 > CM_3/TiO_2 > CM_{1,5}/TiO_2$, i da se fotokatalitička aktivnost povećava za oko 10% sa povećanjem debljine diska od 1,5 do 5 mm. Debljina diska CM omogućava duži kontakt između rastvora MB i porozne strukture (aktivnog uglja) na unutrašnjim zidovima kapilara, koji je odgovoran za process adsorpcije. Za sve ispitivane uzorke, koncentracija MB se brzo smanjuje u prvih 20 minuta, nakon čega polako pada do uspostavljanja ravnoteže (slika 25). U početku dolazi do brze razgradnje MB zbog visoke koncentracije MB koja uzrokuje bržu difuziju i bržu fotokatalitičku razgradnju. Tokom procesa, dolazi do usporavanja fotokatalitičke razgradnje MB, zbog niske koncentracije rastvorene supstance u rastvoru. Uzorak CM_5/TiO_2 pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost, jer smanjuje koncentraciju MB za približno 80%.

U tabeli 7 prikazana je efikasnost fotokatalitičke razgradnje svih ispitivanih uzoraka. Svi ispitivani uzorci imaju dobru fotokatalitičku aktivnost koja je uporediva sa fotokatalitičkom aktivnošću kompozitnih fotokatalizatora sa različitim ugljeničnim materijalima kao nosačima (Kim et al., 2012; Kwon et al., 2004; W. Zhao et al., 2010).

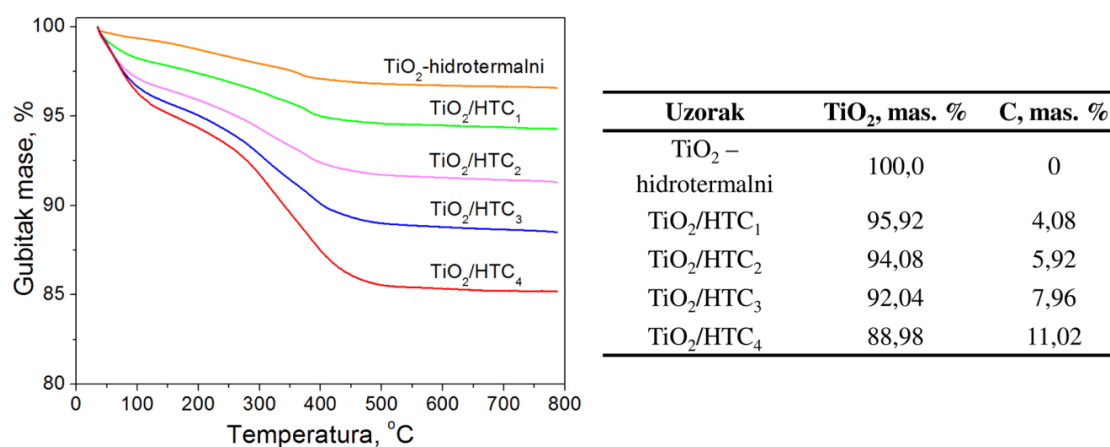
Tabela 7. Efikasnot fotokatalitičke razgradnje uzoraka dobijenih metodom potapanja i metodom termičkog tretmana

Uzorak	Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MB, %
CM/TiO ₂ /Bt _{0,2}	53,46
CM/TiO ₂ /Bt _{0,25}	48,81
CM/TiO ₂ /Bt _{0,3}	40,37
CM/TiO ₂ /Bc _{0,2}	39,16
CM/TiO ₂ /Bc _{0,25}	30,06
CM/TiO ₂ /Bc _{0,3}	7,36
CM _{1,5} /TiO ₂	70,21
CM ₃ /TiO ₂	74,12
CM ₅ /TiO ₂	79,95

3.2. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂

3.2.1. Karakterizacija TiO₂/HTC kompozita

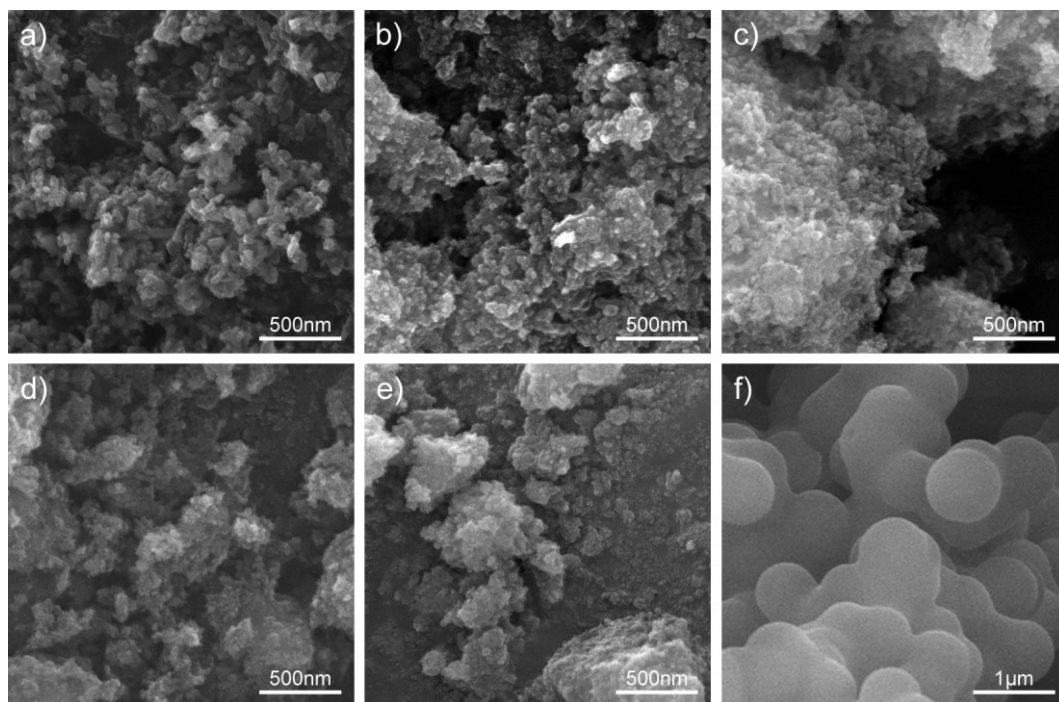
Variranjem koncentracije rastvora glukoze sintetisani su različiti uzorci kompozitnog katalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ i ispitane su njihove karakteristike. Metodom termogravimetrijske analize (TGA) utvrđena je količina C i TiO₂ u dobijenim kompozitima (slika 26). Dobijeni rezultati su upoređeni sa TGA analizom TiO₂ dobijenog hidrotermalnom sintezom. Gubitak mase na temperaturi od 125°C, primećen kod svih uzoraka, je posledica uklanjanja fizički i hemijski vezane vode, i kod uzorka TiO₂-hidrotermalnog, koji ne sadrži ugljenik, je iznosio 3,37 mas. %. Uzorci TiO₂/HTC kompozita pored gubitka mase na 125°C, pokazuju značajan gubitak mase koji se javlja u opsegu temperature od 450 do 500°C i on je posledica oksidacije ugljenika. Na osnovu rezultata dobijenih TG analizom izračunat je sadržaj TiO₂ i C, i prikazan je na slici 26.



Slika 26. TG krive TiO₂-hidrotermalni i TiO₂/HTC kompozita i tabela sa sadržajem TiO₂ i ugljenika

Morfološke karakteristike TiO₂/HTC kompozita ispitane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom i prikazane su na slici 27. Sa ciljem upoređivanja, na slici 27a dat je izgled hidrotermalno sintetisanog TiO₂, dok je na slici 27f dat izgled hidrotermalnog ugljenika (HTC). Može se primetiti da postoji sličnost između morfologije TiO₂/HTC kompozita i TiO₂-hidrotermalnog, pri čemu sa povećanjem sadržaja ugljenika u kompozitnom materijalu dolazi do smanjenja veličine čestica. Sa

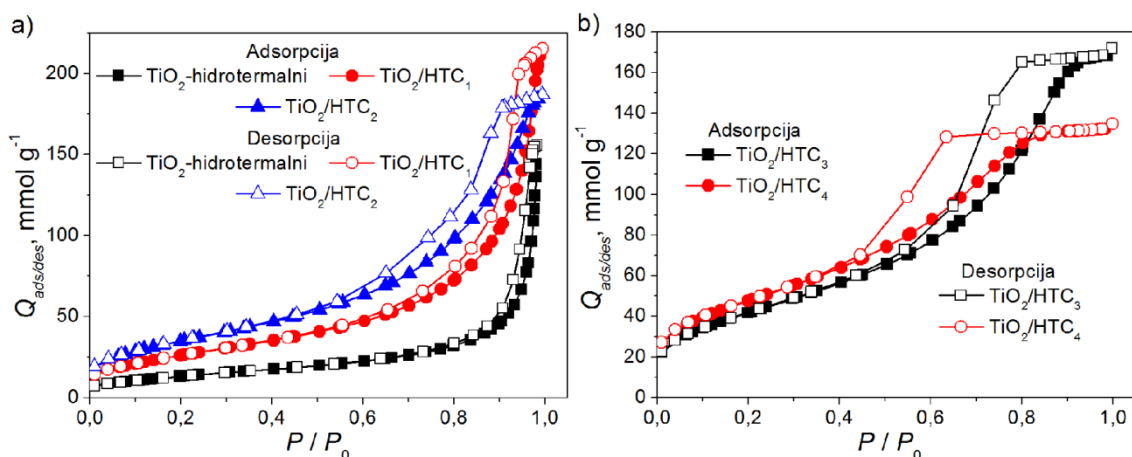
druge strane, HTC ima sasvim drugačiju morfologiju (slika 27f), koja se odlikuje prisustvom krupnih i jasno definisanih sfera sa glatkom površinom, koje formiraju grozdastu strukturu (Sun and Li, 2004; Titirici et al., 2008). Dodavanje rastvora titan izopropoksida u rastvor glukoze u cilju dobijanja TiO_2/HTC kompozita (slika 27a-e), dovodi do narušavanja morfoloških karakteristika hidrotermalnog karbona, odnosno do nestajanja karakteristične HTC sferne strukture.



Slika 27. SEM fotografija uzoraka: a) TiO_2 -hidrotermalni; b) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$, c) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_2$, d) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_3$, e) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ i f) HTC

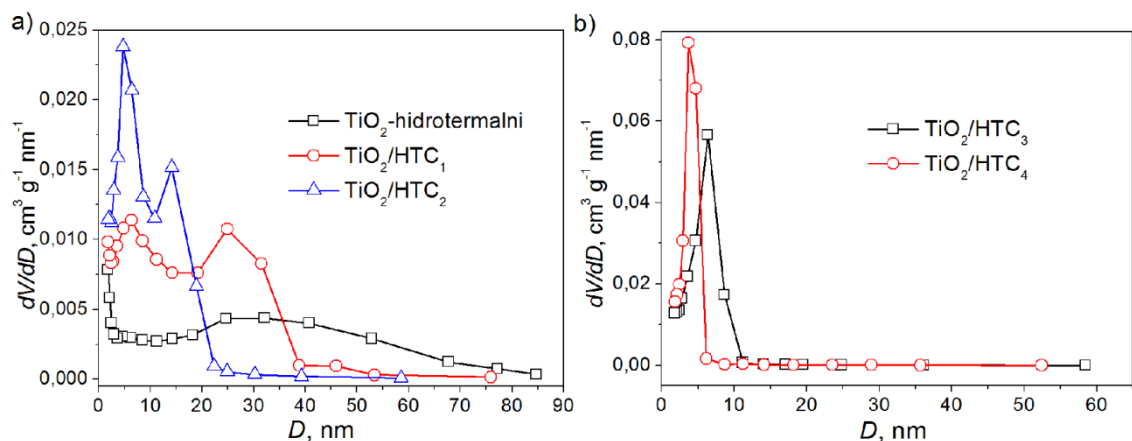
Adsorpcione izoterme azota dobijene za TiO_2 -hidrotermalni i TiO_2/HTC kompozite prikazane su na slici 28, kao količina adsorbovanog/desorbovanog N_2 u funkciji relativnog pritiska na temperaturi -196°C . U skladu sa IUPAC klasifikacijom (Sing et al., 1985), izoterme svih ispitivanih uzoraka odgovaraju histerezisnoj petlji tipa IV, koja ukazuje na mezoporozni materijal, dok oblik histerezisne petlje spada u tip H2, koji je karakterističan za nedefinisani oblik pora. Vrednosti specifične površine TiO_2 -hidrotermalnog i TiO_2/HTC kompozita, dobijene su korišćenjem BET metode i prikazane su u tabeli 8. Sa povećanjem sadržaja ugljenika u materijalu, raste specifična površina i to od $49,63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za TiO_2 -hidrotermalni, do $174,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$.

Vrednosti zapremine mezopora, V_{meso} , i mikropora, V_{micro} , pokazuju da su sintetisani kompoziti mezoporozni, sa neznatnim udelom mikroporoznosti koja se povećava sa sadržajem ugljenika u materijalu.



Slika 28. Adsorpcione izoterme azota: a) TiO_2 -hidrotermalni, $\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$ i $\text{TiO}_2/\text{HTC}_2$ i b) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_3$ i $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$

Raspodela veličina pora za TiO_2 -hidrotermalni i TiO_2/HTC kompozite prikazana je na slici 29.



Slika 29. Raspodela veličina pora: a) TiO_2 -hidrotermalni, $\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$ i $\text{TiO}_2/\text{HTC}_2$ i b) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_3$ i $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$

Srednji prečnik pora se kreće u opsegu od 17,22 nm za TiO_2 -hidroetrmalni do 3,78 nm za $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$. Uzorci TiO_2 -hidrotermalni i $\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$ pokazuju široku

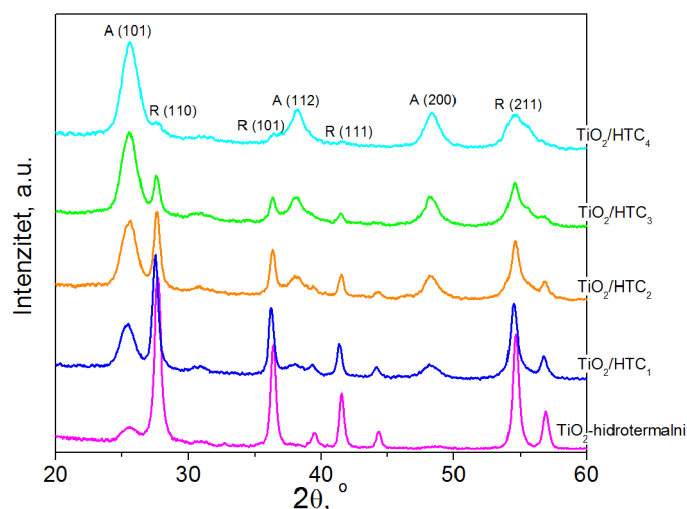
raspodelu veličine pora, dok se kod uzoraka TiO₂/HTC₂, TiO₂/HTC₃ i TiO₂/HTC₄, raspodela veličine pora sužava, što ukazuje da povećanje sadržaja ugljenika dovodi do stvaranja mikroporozne površine.

Tabela 8. Karakteristike poroznosti TiO₂-hidrotermalni i TiO₂/HTC kompozita

Uzorak	S _{BET} , m ² g ⁻¹	V _{total} , cm ³ g ⁻¹	V _{meso} , cm ³ g ⁻¹	V _{micro} , cm ³ g ⁻¹	D _{av} *, nm
TiO ₂ -hidrotermalni	49,63	0,2394	0,2375	0,0133	17,22
TiO ₂ /HTC ₁	98,17	0,3290	0,3265	0,0256	10,98
TiO ₂ /HTC ₂	129,01	0,2868	0,2839	0,0349	7,20
TiO ₂ /HTC ₃	154,77	0,2605	0,2573	0,0414	5,25
TiO ₂ /HTC ₄	174,08	0,2048	0,1995	0,0482	3,78

Dav* - srednji prečnik pora

XRD analiza urađena je sa ciljem ispitivanja kristalnih faza TiO₂ u uzorcima TiO₂/HTC kompozita, kao i određivanja količine faza i veličine kristalita. Na osnovu dobijenih rezultata ispitan je uticaj odnosa prekursora (Ti/C) koji je korišćen za hidrotermalnu sintezu TiO₂/HTC kompozita na formiranje kristalnih faza TiO₂. Prisustvo TiO₂ u TiO₂/HTC kompozitima potvrđeno je karakterističnim pikovima za anatas (101) (2θ = 25,6°) i za rutil (110) (2θ = 27,7°) fazu (slika 30). XRD difraktogram hidrotermalno sintetisanog TiO₂, pokazuje intezivan pik na 27,7°, što odgovara rutil kristalnoj modifikaciji i pik slabog intenziteta na 25,6°, što odgovara anatas kristalnoj modifikaciji. XRD difraktogrami uzoraka TiO₂/HTC₁, TiO₂/HTC₂, TiO₂/HTC₃ i TiO₂/HTC₄ (slika 30) pokazuju da sa povećanjem molarnog udela glukoze, tj. povećanjem sadržaja ugljenika u materijalu, intenzitet pikova anatas faze raste uz istovremeno opadanje intenziteta pikova rutil faze. Može se zaključiti da povećanje koncentracije glukoze utiče na formiranje anatas kristalne modifikacije titan-dioksida, što je u saglasnosti sa literaturom (Zhong et al., 2010). U tabeli 9 prikazan je sadržaj anatas i rutil faze dobijen primenom jednačina 17 i 18, dok je veličina kristalita TiO₂/HTC kompozita dobijena primenom Debaj-Šerove jednačine (jednačina 19).

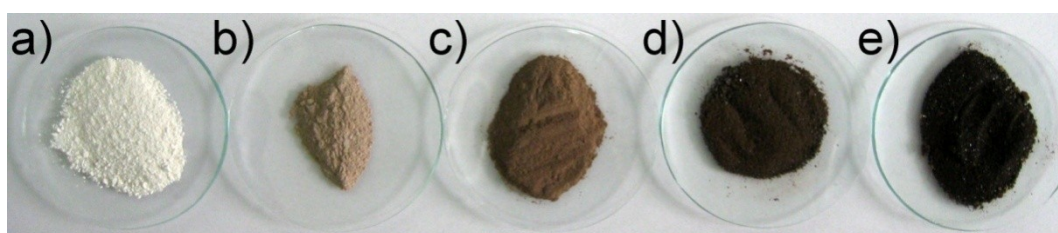
Slika 30. XRD difraktogrami TiO₂-hidrotermalni i TiO₂/HTC kompozita**Tabela 9.** Količina anatas i rutil faze, i veličina kristalita hidrotermalno sintetisanih uzoraka

Uzorak	Veličina kristalita TiO ₂ , nm			Količina faza, mas. %	
	Anatas	Rutil	Prosečna	Anatas	Rutil
TiO ₂ -hidrotermalni	14,86	29,43	22,14	7,6	92,4
TiO ₂ /HTC ₁	12,72	29,43	21,07	26,0	74,0
TiO ₂ /HTC ₂	11,42	17,66	14,54	41,8	58,2
TiO ₂ /HTC ₃	11,18	12,71	11,94	57,8	42,2
TiO ₂ /HTC ₄	11,18	8,35	9,76	76,0	24,0

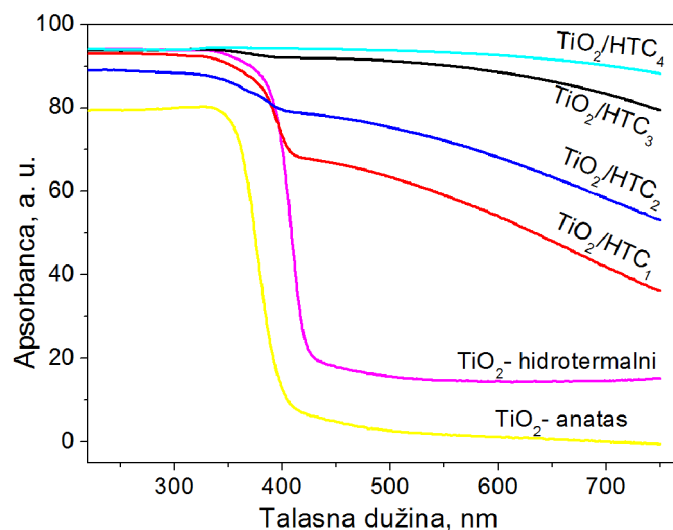
Kao što je pomenuto, povećanje sadržaja C dovodi do povećanja sadržaja anatas faze i to od 7,6% za TiO₂-hidrotermalni do 76,0% za TiO₂/HTC₄. Može se primetiti da je odnos anatas i rutil faze koji je dobijen za TiO₂/HTC₄ skoro identičan sa odnosom anatas i rutil faze u fotokatalitički aktivnom Degussa P25, pa se može pretpostaviti da će ovaj materijal biti najefikasniji u fotokatalizi. Sa povećanjem sadržaja ugljenika u materijalu smanjuje se prosečna veličina kristalita: od 22,14 nm (TiO₂-hidrotermalni) do 9,76 nm (TiO₂/HTC₄), što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim SEM analizom. Prema dobijenim rezultatima, smanjenje veličine kristalita može biti posledica inhibitornog uticaja amorfnog ugljenika na rast kristalita titan-dioksida, što su prethodno primetili i Zhong i saradnici (Zhong et al., 2010). Smanjenje veličine

kristalita praćeno je povećanjem specifićne površine (tabela 8) i smanjenjem vrednosti srednjeg prećnika pora (tabela 8).

Na slici 31 prikazana je fotografija TiO_2 -hidrotermalnog i TiO_2/HTC kompozita. Sa porastom koncentracije rastvora glukoze, boja dobijenih materijala se menja od bele (TiO_2 - hidrotermalni), preko svetlo do tamno braon ($\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$) (slika 31). Optiće karakteristike uzoraka TiO_2/HTC kompozita ispitane su DRS analizom. U cilju poređenja snimljeni su i DRS spektri komercijalnog (TiO_2 -anatas) i hidrotermalno sintetisanog TiO_2 (TiO_2 -hidrotermalni) (slika 32). TiO_2 -hidrotermalni (slika 32), koji sadrži rutil fazu pokazuje maksimalnu apsorpciju zraćenja u opsegu talasnih dužina do 440 nm, dok komercijalni titan-dioksid koji sadrži anatas fazu apsorbuje zraćenje talasnih dužina do 410 nm. Uzorci TiO_2/HTC kompozita apsorbuju zraćenje u ispitivanoj oblasti talasnih dužina od 220 nm do 750 nm. Uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ pokazuje najveću apsorpciju zraćenja u vidljivoj oblasti, dok uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$ pokazuje najnižu apsorpciju zraćenja. Izgled spektara uzoraka TiO_2/HTC kompozita može se objasniti apsorpcijom zraćenja u vidljivoj oblasti od strane prisutnog ugljenika, jer sa povećanjem sadržaja ugljenika u materijalu dolazi do povećanja apsorpcije zraćenja (Dong et al., 2009; Ren et al., 2007). Takođe, u postupku hidrotermalne sinteze može doći do ugrađivanja ugljeničnika u rešetku TiO_2 . Ovakvo ugrađivanje ugljenika može smanjiti velićinu energetskog procepa TiO_2 i formirati katalizator koji će biti efikasan u vidljivoj oblasti (X. Lin et al., 2011; Zheng et al., 2015).

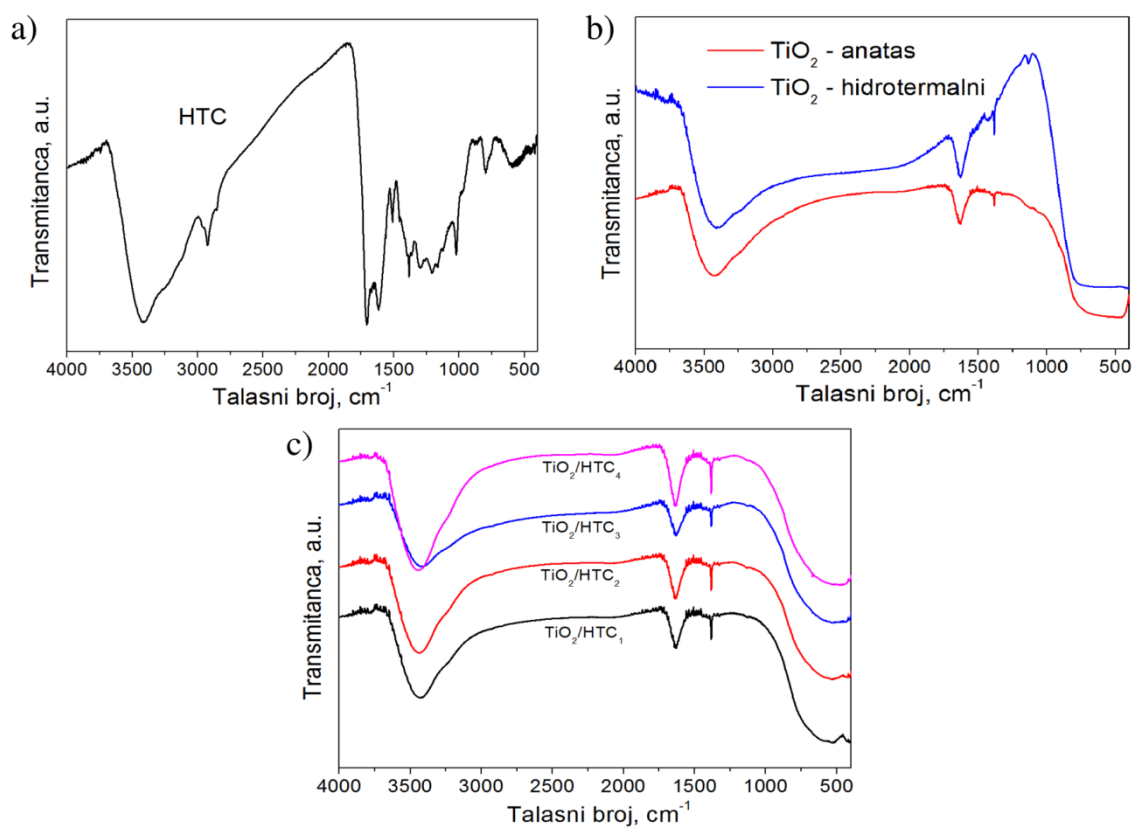


Slika 31. Izgled dobijenih TiO_2/HTC kompozita: a) TiO_2 – hidrotermalni; b) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$; c) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_2$; d) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_3$ i e) $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$



Slika 32. DRS spektri uzoraka: TiO_2 -hidrotermalni, TiO_2 -anatas i TiO_2/HTC kompoziti

FTIR spektri ispitivanih uzoraka TiO_2/HTC kompozita, uporedo sa FTIR spektrima HTC-a, TiO_2 -hidrotermalnog i TiO_2 -anatas prikazani su na slici 33.



Slika 33. FTIR spektri uzoraka: a) HTC, b) TiO_2 -hidrotermalni i TiO_2 -anatas i c) TiO_2/HTC kompoziti

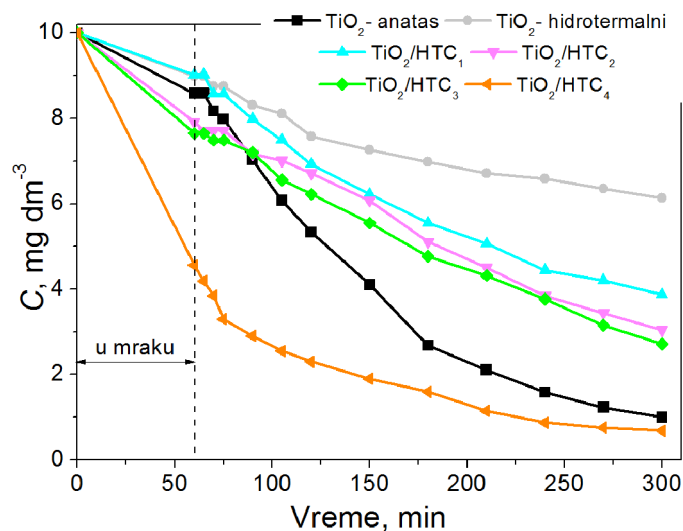
Za HTC (slika 33a) u opsegu talasnih brojeva između 3000 i 3400 cm^{-1} javlja se široka traka koja potiče od vibracija istezanja O–H veze u hidroksilnoj ili karboksilnoj grupi. Trake na 2850 i 2920 cm^{-1} su karakteristične za asimetrične i simetrične vibracije istezanja alifatične C–H veze, dok apsorpciona traka oko 1710 cm^{-1} potiče od vibracija istezanja $\text{C}=\text{O}$ iz karbonilne i karboksilne grupe. Vibracije savijanja aromatične C–H veze primećene su u oblasti 750-875 cm^{-1} dok se traka na 1620 cm^{-1} može se pripisati C=C vibracijama (Chen et al., 2012; Sevilla and Fuertes, 2009), što ukazuje na aromatizaciju tokom hidrotermalnog tretmana.

Za titan-dioksid (hidrotermalni i anatas) (slika 33b), između 3000 i 3400 cm^{-1} javlja se intenzivna široka traka koja odgovara vibracijama istezanja O–H veze iz adsorbovane vode na površini TiO_2 , i široka traka u opsegu od 1620 do 1640 cm^{-1} koja potiče od vibracija savijanja O–H veze u hidroksilnoj grupi i adsorbovanoj vodi (Shen et al., 2015; Wang et al., 2012; Yu and Shi, 2010). Pik na 1385 cm^{-1} može poticati od C=C i O–H veze (Jiang et al., 2014; Safardoust-Hojaghan and Salavati-Niasari, 2017). Za sve uzorke TiO_2/HTC kompozita (slika 33c), FTIR spektri su slični, i u oblasti oko 3400 cm^{-1} pokazuju vibracije istezanja O–H grupe (npr. karboksilne, fenolne), kao i skeletne vibracije C=C veze na 1620 cm^{-1} (Kalijadis et al., 2015). Široka traka koja se javlja u opsegu talasnih brojeva od 400-1000 cm^{-1} potiče od vibracija istezanja Ti–O i Ti–O–Ti veza. Na osnovu intenziteta pikova FTIR spektara ispitivanih uzoraka TiO_2/HTC kompozita (slika 33c), može se zaključiti da uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$, koji pokazuje najintenzivnije pikove, sadrži najveći broj hidroksilnih grupa na površini. Prema literaturi (Dong et al., 2009; Huang et al., 2008), hidroksilne grupe sa površine uzorka mogu proizvesti hidroksilne radikale pod UV zračenjem, koji mogu onemogućiti formiranje para elektron/šupljina i mogu povećati fotokatalitičku efikasnost. Pored toga, adsorbovana voda i hidroksilna grupa sa površine uzorka predstavljaju važan parameter za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti (Wang et al., 2012).

3.2.2. Primena TiO_2/HTC kompozita za uklanjanje metilensko-plavog i odabranih lekova iz vode

Fotokatalitička aktivnost TiO_2/HTC kompozita ispitana je u procesu uklanjanja MB iz vodenih rastvora u prisustvu UV, odnosno vidljivog zračenja. Efikasnost

dobijenih TiO_2/HTC kompozita upoređena je sa komercijalnim TiO_2 i hidrotermalno sintetisanim TiO_2 . Na slici 34 je prikazana fotokatalitička razgradnja MB kao zavisnost koncentracije MB od vremena.



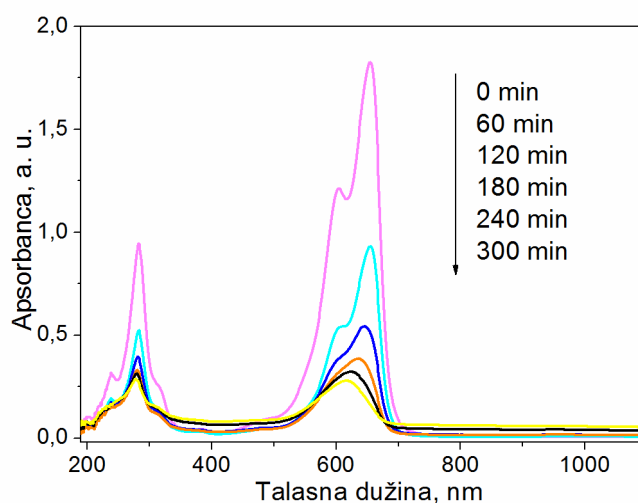
Slika 34. Fotokatalitička razgradnja MB prikazana kao zavisnost smanjenja koncentracije od vremena u prisustvu TiO_2 i TiO_2/HTC kompozita pod UV zračenjem

Kao što se može videti sa slike 34, komercijalni TiO_2 pokazuje jako visoku efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji MB, jer sadrži fotokatalitički aktivnu anatas fazu, dok TiO_2 -hidrotermalni uglavnom sadrži fotokatalitički neaktivnu rutil fazu (slika 30) i pokazuje najmanju efikasnost u razgradnji MB. Uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ (slika 34) pokazuje najveći adsorpcioni kapacitet i fotokatalitičku aktivnost prema MB. Takođe, za kraća vremena procesa uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ pokazuje mnogo veću fotokatalitičku aktivnost od TiO_2 -komercijalnog, što je od velikog značaja u slučaju korišćenja ovih materijala za procese prečišćavanja vode.

Može se primetiti da sa povećanjem sadržaja ugljenika u TiO_2/HTC kompozitima dolazi do povećanja adsorpcije i fotokatalitičke aktivnosti (slika 34). Prisustvo hidrotermalnog ugljenika u TiO_2/HTC kompozitima obezbeđuje veću specifičnu površinu i poroznost, kao i aktivna mesta za adsorpciju reaktivnih vrsta što dovodi do povećane adsorpcije, a samim tim i fotokatalitičke aktivnosti (X. Lin et al., 2011). Usled povećane adsorpcije, povećava se i fotokatalitička efikasnost TiO_2/HTC kompozita jer dolazi do fotokatalitičke razgradnje lako dostupnih, adsorbovanih molekula MB. Nakon

razgradnje, površina ugljeničnog materijala je slobodna i ponovo dostupna za adsorpciju, usled čega dolazi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2/HTC kompozita i samim tim do poboljšanja efikasnosti uklanjanja MB iz vodenih rastvora (Kim et al., 2012). Kao što je već pomenuto, povećanje sadržaja ugljenika u TiO_2/HTC kompozitima dovodi do povećanja specifične površine (tabela 8), što utiče na povećanje adsorpcione moći (slika 34), a uočena je i direktna zavisnost između poroznosti kompozita i količine adsorbovanog MB u mraku. Uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ pokazuje superiornu efikasnost u ukupnom procesu uklanjanja MB, zbog razvijene specifične površine i efikasne adsorpcije MB, kao i prisustva fotokatalitički aktivne anatas faze. Pored toga, visoka fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ može se objasniti i odnosom anatas i rutil faze (tabela 9), koji je gotovo identičan sa odnosom anatas i rutil faze u fotokatalitički aktivnoj Degussa P25.

Tokom fotokatalitičke razgradnje MB u prisustvu $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ snimani su UV-Vis apsorpcioni spektri vodenog rastvora MB u različitim reakcionim vremenima (slika 35).

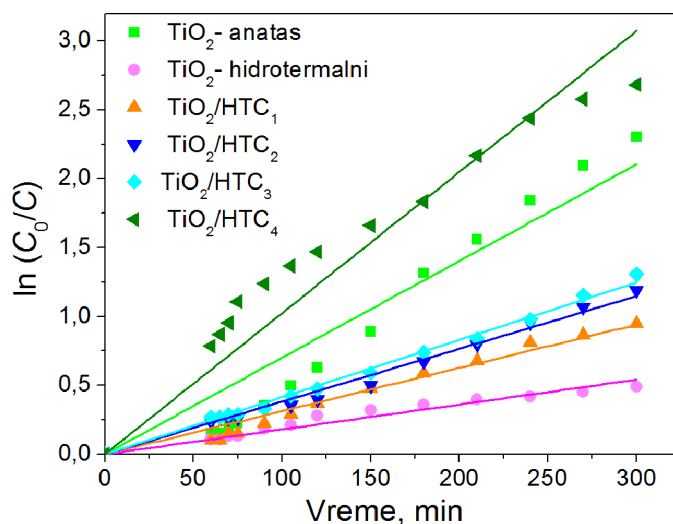


Slika 35. UV-Vis apsorpcioni spektar vodenog rastvora MB na različitim reakcionim vremenima

Kao što je prikazano na slici 35, apsorpcioni spektar početnog rastvora ($t = 0$) pokazuje 4 pika na oko 290, 323, 660 i 605 nm. Tokom fotokatalitičke razgradnje MB, intenzitet apsorpcionog pika na oko 660 nm brzo se smanjuje uz istovremeno pomeranje apsorpcionog maksimuma sa 660 na 620 nm. Pored toga, intenziteti apsorpcionih

pikova na oko 605, 323 i 290 nm očigledno opadaju, što ukazuje da je cela konjugovana hromoforska struktura MB uništena (Xiong et al., 2012; Yang et al., 2012), čime se može potvrditi fotodegradacija MB u prisustvu $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ kompozita.

Kinetika fotokatalitičke razgradnje MB u prisustvu TiO_2/HTC kompozita ispitana je Lengmir–Hinšelvudovim kinetičkim modelom (jednačina 28). U cilju upoređivanja predstavljena je i kinetika fotokatalitičke razgradnje MB u prisustvu TiO_2 -hidrotermalnog i TiO_2 -anatas. Na slici 36 dat je grafički prikaz zavisnosti $\ln(C_0/C)$ od vremena. Vrednosti k_{app} dobijene su iz nagiba linearnih zavisnosti za sve ispitivane uzorke, i date su u tabeli 10.



Slika 36. Kinetika fotokatalitičke aktivnosti hidrotermalno sintetisanih uzoraka i TiO_2 -anatas

Tabela 10. Vrednosti konstante za pseudo-prvi red za razgradnju MB

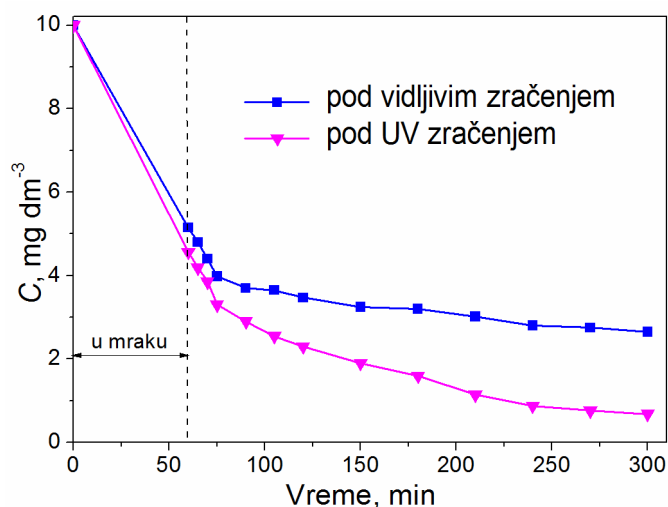
Uzorak	$k_{app} \times 10^2, \text{min}^{-1}$	R^2
TiO_2 -hidrotermalni	0,18	0,988
TiO_2 -anatas	0,70	0,962
$\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$	0,31	0,989
$\text{TiO}_2/\text{HTC}_2$	0,38	0,997
$\text{TiO}_2/\text{HTC}_3$	0,41	0,998
$\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$	1,02	0,981

Sa povećanjem sadržaja ugljenika, fotokatalitička aktivnost TiO₂/HTC kompozita se povećava, i uzorak TiO₂/HTC₄ pokazuje najveću aktivnost, sa konstantom brzine reakcije ($k_{app} = 0,0102 \text{ min}^{-1}$), većom nego kod komercijalnog TiO₂-anatas ($k_{app} = 0,0070 \text{ min}^{-1}$). Konstanta brzine reakcije dobijena za TiO₂/HTC₄ je uporediva ili čak veće vrednosti od konstanti dobijenih za različite TiO₂ fotokatalizatore, modifikovane ugljenikom, i Degussa P25 (tabela 10a) (Dong et al., 2009; Jin et al., 2016).

Tabela 10a. Vrednosti konstante za pseudo-prvi red iz literature i dobijene u radu

Uzorak	$k_{app} \times 10^2, \text{ min}^{-1}$	Referenca
C-TiO ₂	0,85	(Dong et al., 2009)
	0,94	(Jin et al., 2016)
TiO ₂ /HTC ₄	1,02	Ovaj rad
TiO ₂ Degussa P25	0,49	(Jin et al., 2016)
TiO ₂ -anatas	0,70	Ovaj rad

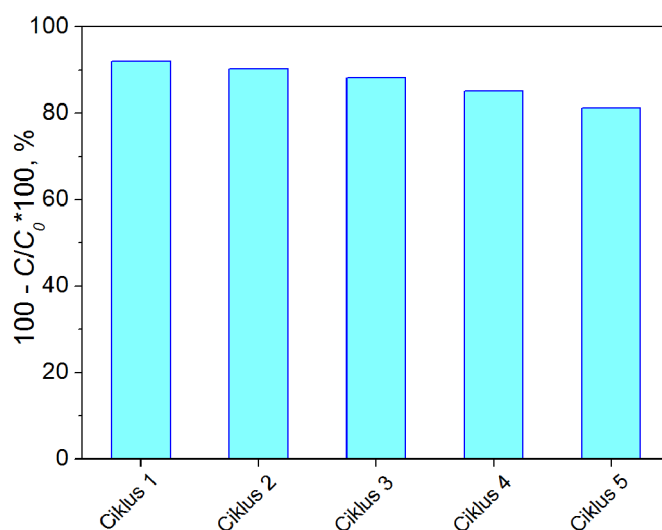
Kako DRS spektar uzorka TiO₂/HTC₄ pokazuje visoku apsorpciju zračenja u vidljivoj oblasti, ispitana je i mogućnost korišćenja TiO₂/HTC₄ kao fotokatalizatora pod vidljivim zračenjem u procesu fotokatalitičke razgradnje MB. Dobijeni rezultati (slika 37) su pokazali da TiO₂/HTC₄ pokazuje nešto bolju fotokatalitičku efikasnost u razgradnji MB pod UV nego pod vidljivim zračenjem.



Slika 37. Uklanjanje MB u prisustvu TiO₂/HTC₄ pod UV i vidljivim zračenjem

I pored toga, pod vidljivim zračenjem uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ pokazuje zadovoljavajuću efikasnost jer razgradi oko 70% MB. Ovo ukazuje da se $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ može koristiti za razgradnju organskih zagađujućih materija i pod vidljivim zračenjem.

Jedan od ključnih koraka u praktičnoj primeni heterogene fotokatalize u procesu prečišćavanja vode je mogućnost ponovnog korišćenja kompozitnih materijala u više uzastopnih ciklusa. U tu svrhu ispitana je fotokatalitička aktivnost uzorka $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ u procesu uklanjanja MB pod UV zračenjem u pet uzastopnih ciklusa. Na slici 38 prikazan je procenat razgradnje MB po ciklusima. Procenat razgradnje u prvom ciklusu bio je jako visok 91,9%, dok se procenat razgradnje nakon petog ciklusa neznatno smanjio na 81,2%.



Slika 38. Ponovna upotreba uzorka $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ za razgradnju MB

Pokazano je da su TiO_2/HTC kompoziti efikasni u uklanjanju MB koji je korišćen kao model organskih zagađujućih materija. Mogućnost korišćenja ovih kompozita u uklanjanju lekova iz vode ispitana je korišćenjem multikomponentnog rastvora lekova. Proces uklanjanja izveden je u dva stupnja: adsorpcija u mraku i fotokatalitička razgradnja pod UV zračenjem. Procenat adsorbovanih i uklonjenih lekova dat je u tabeli 11. Svi ispitani TiO_2/HTC kompoziti pokazuju visok procenat adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje za skoro sve ispitivane lekove, osim za cilazapril (76,5%). Sa povećanjem sadržaja ugljenika u materijalu dolazi do povećanja nivoa adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje za azitromicin, doksiciklin, bromazepam, atorvastatin i

klopidogrel. Međutim, sadržaj ugljenika nema bitnog uticaja na adsorpciju i fotokatalitičku razgradnju diklofenaka, eritromicina i cilazaprila. Takođe, za sve ispitane kompozite, nivo adsorpcije za cilazapril bio je najniži, ali nakon UV zračenja oko 75% cilazaprila se fotokatalitički razgradilo. Ovakvo ponašanje cilazaprila može biti posledica niskog afiniteta prema površini kompozita i spora adsorpcija, nakon čega sledi dobra fotokatalitička razgradnja. Dobijeni rezultati pokazuju da uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$, ima dobre adsorpcione karakteristike i visoku fotokatalitičku aktivnost, što ga čini efikasnim materijalom za uklanjanje lekova iz vode.

Tabela 11. Adsorbovani i fotokatalitički razgrađeni lekovi u prisustvu TiO_2/HTC kompozita (koncentracija svakog leka iznosila je $100 \mu\text{g dm}^{-3}$)

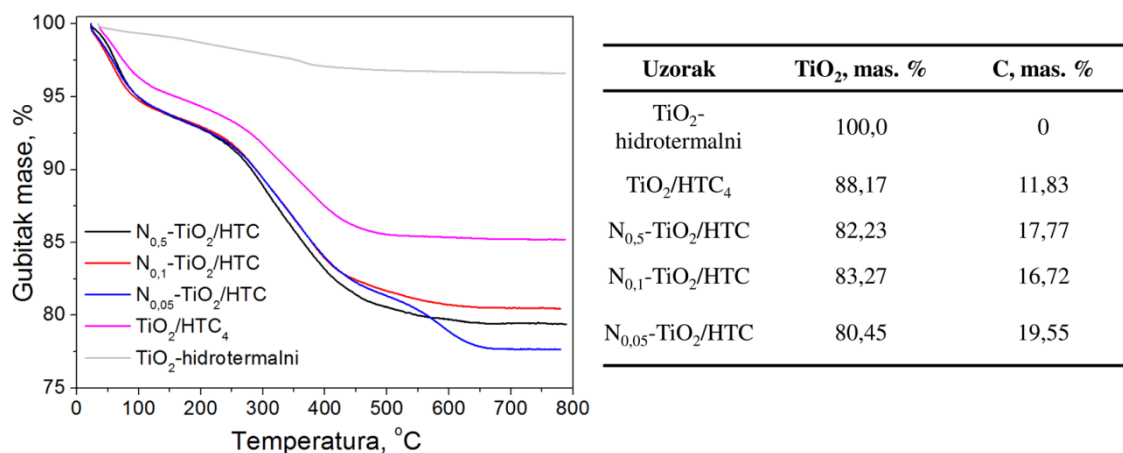
Lek	$\text{TiO}_2/\text{HTC}_1$		$\text{TiO}_2/\text{HTC}_2$		$\text{TiO}_2/\text{HTC}_3$		$\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$	
	Ad*, %	U**, %	Ad*, %	U**, %	Ad*, %	U**, %	Ad*, %	U**, %
Diklofenak	64,8	99,0	84,2	99,3	62,9	96,4	64,4	92,1
Azitromicin	85,3	99,2	94,8	99,1	94,1	98,8	98,9	99,4
Doksiciklin	86,7	100	66,6	88,8	79,2	91,3	93,7	100
Eritromicin	65,9	84,9	97,9	99,4	72,2	81,6	72,3	91,7
Bromazepam	39,7	79,3	44,8	81,0	76,0	82,1	84,6	90,8
Atorvastatin	93,9	99,2	97,3	99,8	96,3	98,3	91,2	99,8
Amlodipin	99,3	99,3	97,0	99,8	99,6	99,8	99,8	99,8
Cilazapril	23,3	85,0	21,8	79,1	25,9	70,7	26,8	76,5
Klopidogrel	70,3	97,4	96,7	97,7	93,4	99,2	92,8	98,7

Ad* - Adsorbovano, U** - Uklonjeno

3.3. Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dopirani azotom

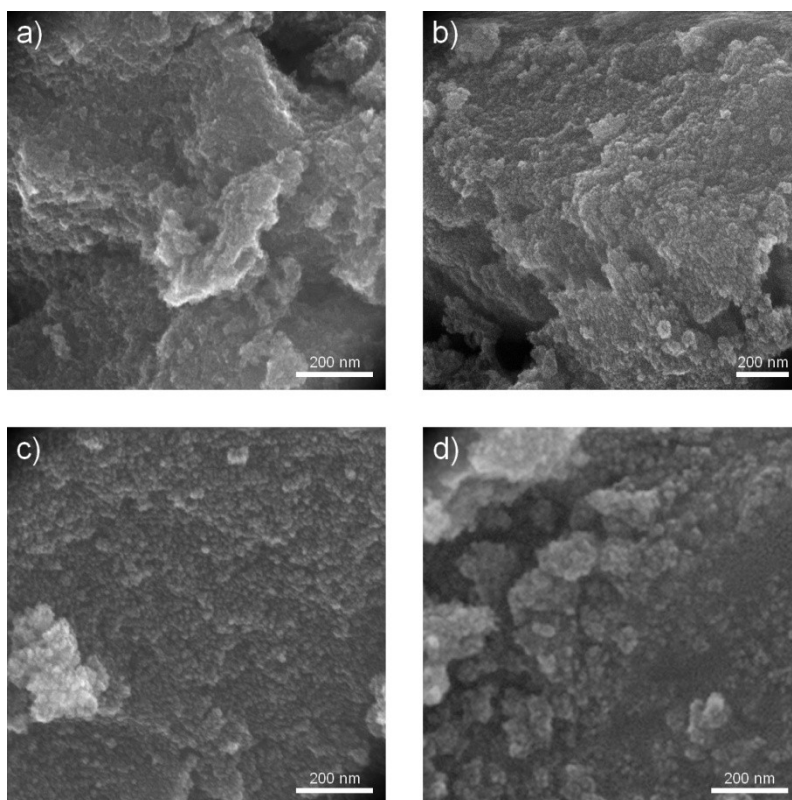
3.3.1. Karakterizacija N-TiO₂/HTC kompozita

Termogravimetrijskom analizom određen je sadržaj ugljenika i TiO₂ u N-TiO₂/HTC kompozitima i TG krive ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 39, zajedno sa izračunatim sadržajem C i TiO₂ u kompozitima. Radi poređenja dobijenih rezultata, na slici 39 prikazane su i TG krive TiO₂-hidrotermalnog i kompozitnog materijala koji nije dopiran azotom (TiO₂/HTC₄). U svim uzorcima N-TiO₂/HTC kompozita, primećen je gubitak mase u opsegu temperatura od 50–150°C i od 400–500°C, dok je kod uzorka N_{0,05}-TiO₂/HTC uočen gubitak mase i u opsegu temperature od 550–700°C. Gubitak mase u opsegu temperature od 50–150°C je posledica uklanjanja fizički i hemijski vezane vode, dok je posledica gubitka mase u opsegu od 400–500°C posledica oksidacije ugljenika.



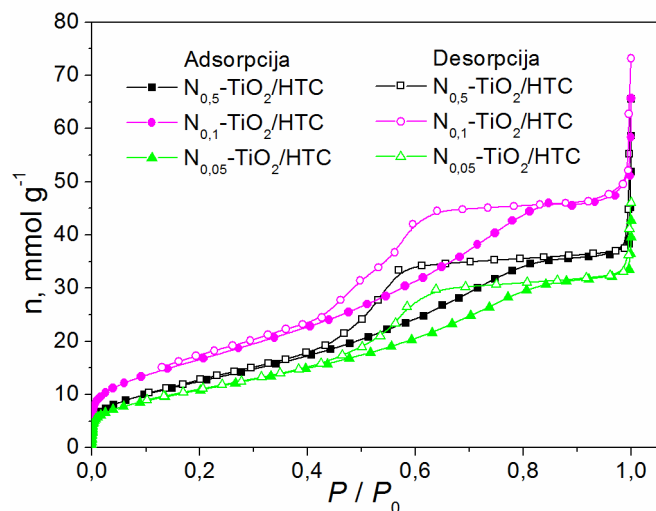
Slika 39. TG krive TiO₂-hidrotermalni, TiO₂/HTC₄ i N-TiO₂/HTC kompozita i tabela sa sadržajem TiO₂ i ugljenika

Morfološke karakteristike N-TiO₂/HTC kompozita ispitane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 40). Prilikom dodavanja melamina i variranja količine melamina u rekacionoj smeši dolazi do neznatnih promena u morfologiji materijala.

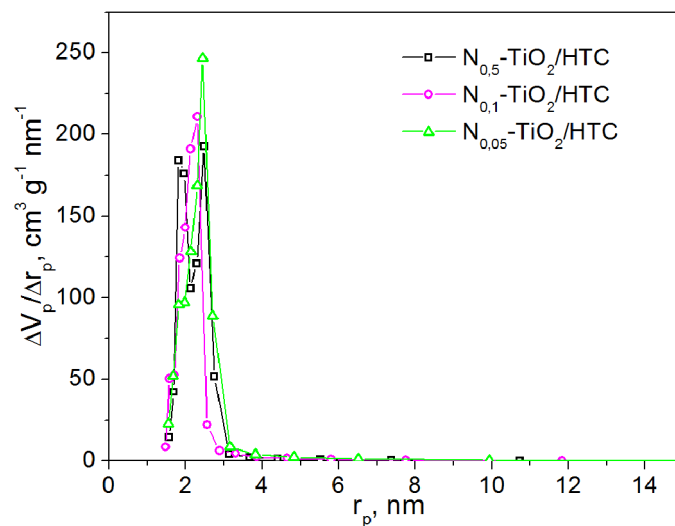


Slika 40. SEM fotografija uzoraka: a) $N_{0,5}$ -TiO₂/HTC; b) $N_{0,1}$ -TiO₂/HTC i c) $N_{0,05}$ -TiO₂/HTC i d) TiO₂/HTC₄

Adsorpcione izoterme azota za sve N-TiO₂/HTC kompozite prikazane su na slici 41, kao količina adsorbovanog N₂ u funkciji relativnog pritiska na temperaturi -196°C. Prema IUPAC klasifikaciji (Sing et al., 1985), izoterme svih uzoraka odgovaraju histerezisnoj petlji tipa IV, koja ukazuje na mezoporozne materijale. Oblik histerezisne petlje spada u tip H2, koji je karakterističan za nedefinisan oblik pora. Pored toga, jako visok skok adsorpcije primećen na visokim vrednostima p/p_0 , karakterističan je za materijale čije su čestice oblika pločica i koje poseduju pore u obliku proreza (Lowell et al., 2004). Vrednosti specifične površine (S_{BET}) izračunate su korišćenjem BET jednačine i prikazane su u tabeli 12. Uzorci sa najmanjom i najvećom količinom melamina imaju približno slične vrednosti specifične površine, dok uzorak sa srednjom količinom melamina ima manju specifičnu površinu.

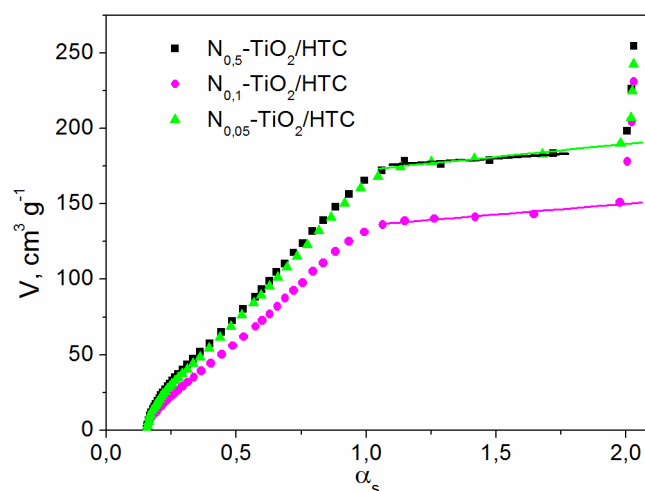
Slika 41. Adsorpcione izoterme azota N-TiO₂/HTC kompozita

Raspodela veličine pora za sve uzorke N-TiO₂/HTC kompozita prikazana je na slici 42. Raspodela veličine pora za sve uzorke je veoma uska, a vrednosti r_{med} i r_{max} bliske su graničnoj vrednosti između mikro i mezopora (2 nm), što znači da se ovi materijali mogu smatrati mikroporoznim sa neznatnim udelom mezoporoznosti.

Slika 42. Raspodela veličine pora N-TiO₂/HTC kompozita

t-grafik dobijen je na osnovu standardne azotne adsorpcione izoterme i prikazan je na slici 43. Prava linija u srednjem delu t-grafika daje nam mezoporoznu specifičnu površinu uključujući i doprinos spoljašnje površine, S_{meso} , i određena je iz nagiba, a

zapremina V_{mic} iz odsečka. Izračunati parametri poroznosti (S_{meso} , S_{mic} , V_{mic}) prikazani su u tabeli 12. Analizom t-grafika utvrđeno je da su svi uzorci N-TiO₂/HTC kompozita mikro/mezoporozni materijali. Vrednosti S_{mic} i S_{meso} pokazuju da su svi ispitivani materijali mikroporozni, sa udelom mezoporoznosti od oko 10% kod uzorka N_{0,5}-TiO₂/HTC i N_{0,1}-TiO₂/HTC, odnosno 14% kod uzorka N_{0,5}-TiO₂/HTC.

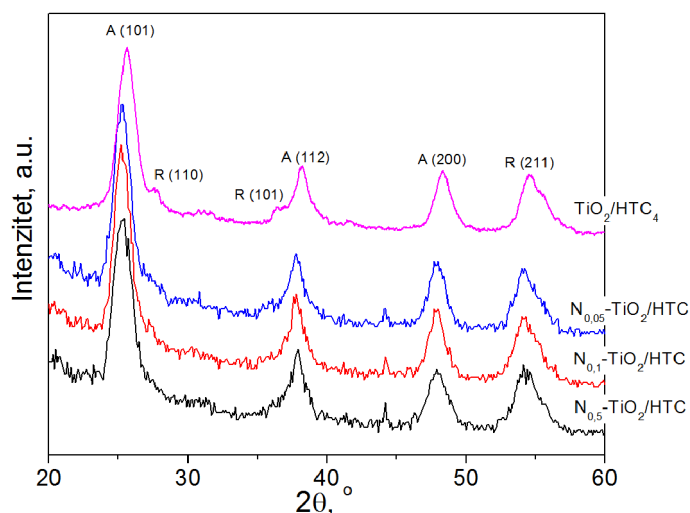


Slika 43. t-grafik azotne adsorpcione izoterme za sve N-TiO₂/HTC kompozite

Tabela 12. Porozne karakteristike N-TiO₂/HTC kompozita

Uzorak	S_{BET} , $m^2 g^{-1}$	S_{meso} , $m^2 g^{-1}$	S_{mic} , $m^2 g^{-1}$	V_{mic} , $cm^3 g^{-1}$	r_{med} , nm	r_{max} , nm
N _{0,5} -TiO ₂ /HTC	239	22	217	0,246	2,22	2,38
N _{0,1} -TiO ₂ /HTC	186	17	169	0,194	2,14	2,11
N _{0,05} -TiO ₂ /HTC	231	32	199	0,231	2,35	2,37

XRD analiza rađena je sa ciljem određivanja prisustva i količine kristalnih faza TiO₂ u N-TiO₂/HTC kompozitima, kao i određivanja veličine kristalita. XRD difraktogrami za sve N-TiO₂/HTC kompozite (slika 44) pokazuju prisustvo karakterističnog pika za anatas (101) ($2\theta = 25,6^\circ$) kristalnu fazu. Za izračunavanje približnog udela kristalnih faza TiO₂ u ispitivanim uzorcima i veličine kristalita korišćen je kompjuterski programa POWDER CELL (Kraus and Nolze, 2000) i dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 13.

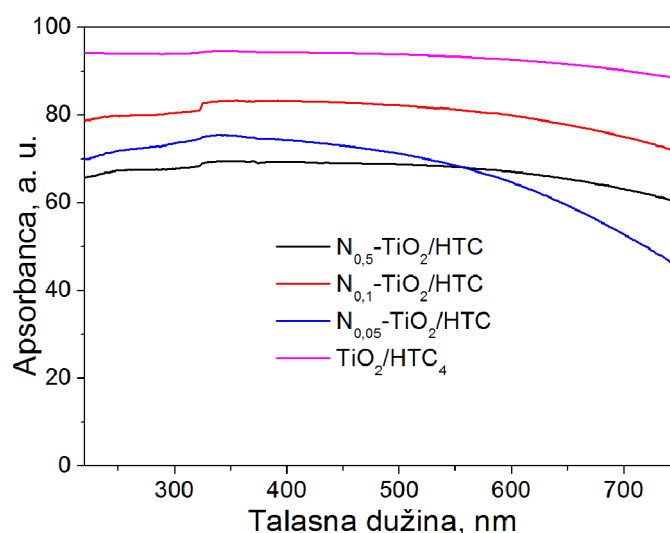
Slika 44. XRD difraktogrami $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ i $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita**Tabela 13.** Količina anatas i rutil faze, i veličina kristalita $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ i $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita

Uzorak	Veličina kristalita TiO_2 , nm	Količina faza, mas. %	
		Anatas	Rutil
$\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$	9,76	76,0	24,0
$\text{N}_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$	6,52	95,0	5,0
$\text{N}_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$	7,26	99,0	1,0
$\text{N}_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$	7,15	98,0	2,0

Kod uzorka $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ (slika 44) primećeno je prisustvo pikova slabog intenziteta koji potiču od rutil kristalne modifikacije. Međutim, kod $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita primećen je veći broj pikova koji potiču od anatas kristalne modifikacije iz čega se može zaključiti da dodatak melamina utiče na stvaranje kristalnih faza TiO_2 . Dodavanje melamina u polaznu reakcionu smešu, odnosno dopiranje TiO_2 azotom, favorizuje formiranje anatas faze i potiskuje formiranje rutil faze, što je u saglasnosti sa literaturom (Liu et al., 2016). Uzorak $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ ima 76% anatas faze (tabela 9), dok uzorci $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita imaju znatno veći procenat anatas faze koji se kreće u opsegu od 95-99% (tabela 13). Prosečna veličina kristalita kod $\text{TiO}_2/\text{HTC}_4$ iznosi 9,76 nm, dok kod $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita veličina kristalita se kreće u opsegu od 6,52 nm do 7,26 nm (tabela 13), što znači da u zavisnosti od količine dodatog melamina dolazi

do smanjenja veličine kristalita. Veličina kristalita obrnuto je proporcionalna vrednostima BET površine (tabela 12), odnosno sa smanjenjem veličine kristalita dolazi do povećanja BET površine.

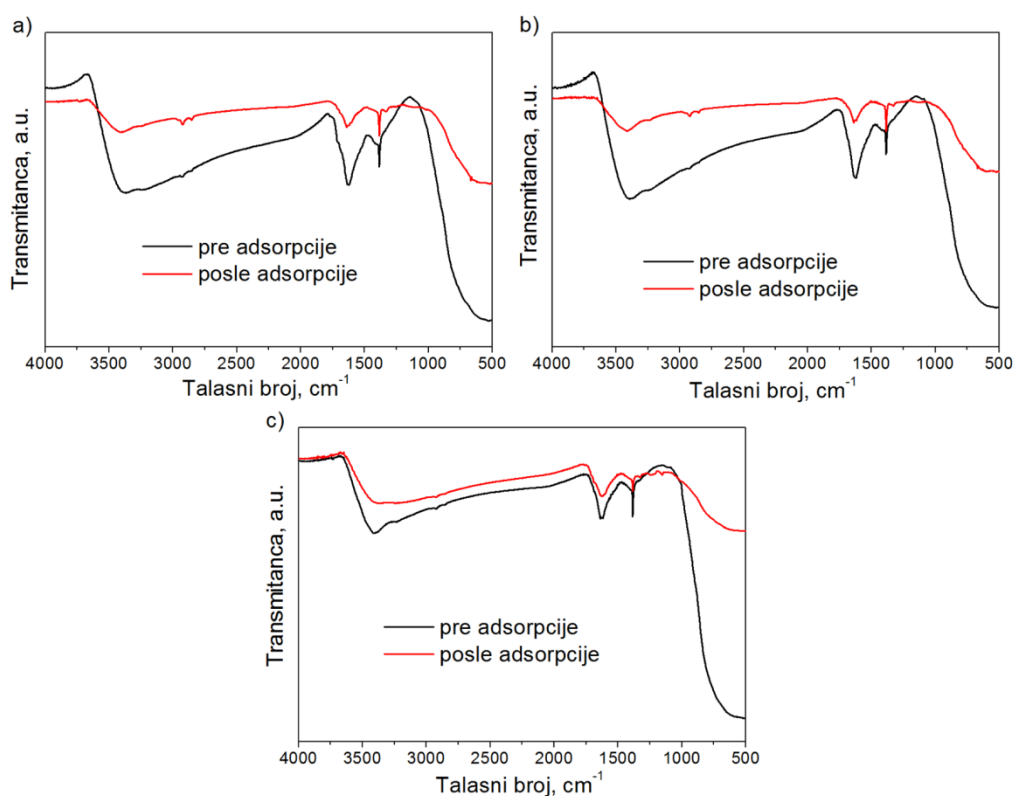
Optičke karakteristike uzoraka N-TiO₂/HTC kompozita prikazane su DRS spektrima na slici 45. Takođe, sa ciljem upoređivanja, na slici 45 prikazan je i DRS spektar TiO₂/HTC₄. U čitavoj oblasti talasnih dužina od 220-750 nm, uzorak TiO₂/HTC₄ pokazuje ujednačenu apsorpciju zračenja, kao i uzorci N_{0,5}-TiO₂/HTC i N_{0,1}-TiO₂/HTC. S druge strane, DRS spektar uzorka N_{0,05}-TiO₂/HTC pokazuje pad apsorpcije zračenja na talasnim dužinama većim od 550 nm.



Slika 45. DRS spektri TiO₂/HTC₄ i N-TiO₂/HTC kompozita

FTIR spektri kompozitnih materijala pre i posle adsorpcije MB prikazani su na slici 46. Prema FTIR spektrima kompozitnih materijala može se videti da svi uzorci imaju pikove na istim vrednostima talasnih brojeva. Široka traka koja se javlja u opsegu talasnog broja od 400-1000 cm⁻¹ potiče od vibracija istezanja Ti-O i Ti-O-Ti veza (He et al., 2017; Kalantari et al., 2017; Tian et al., 2017). Pik na 3400 cm⁻¹ potiče od vibracija istezanja OH veze u Ti-OH i u vodi, adsorbovanoj na površini TiO₂, a koja utiče na povećanje količine hidroksilnih grupa na površini materijala (Kalantari et al., 2017; Tian et al., 2017). Takođe i pik na 1625 cm⁻¹ potiče od vibracija savijanja O-H veze u molekulima vode (Kalantari et al., 2017; Tian et al., 2017). Dva slaba pika na 2850 i 2920 cm⁻¹ potiču od C-H vibracija, što ukazuje na formiranje ugljeničnih slojeva

(He et al., 2017). Pik na 1385 cm^{-1} može poticati od C–N veze, što potvrđuje prisustvo azota u dobijenim kompozitnim materijalima. Međutim, na ovoj vrednosti talasnog broja mogu se javiti i pikovi koji potiču od C=C i O–H veza (Jiang et al., 2014; Safardoust-Hojaghan and Salavati-Niasari, 2017). FTIR spektri ispitivanih kompozita nakon adsorpcije MB, pokazuju pomeranje pikova koji potiču od O–H grupa, kao i promene u njihovom intenzitetu, što ukazuje da ove grupe imaju ulogu u adsorpciji MB na ispitivanim kompozitima. Na FTIR spektrima nakon adsorpcije uočava se neznatno povećanje intenziteta pika na 2920 cm^{-1} (vibracije istežanja metil grupe), kao i pojava ramena na 1596 cm^{-1} (vibracije istežanja C=C veze aromatičnog prstena) što ukazuje na prisustvo MB na površini materijala (Youssef et al., 2014).

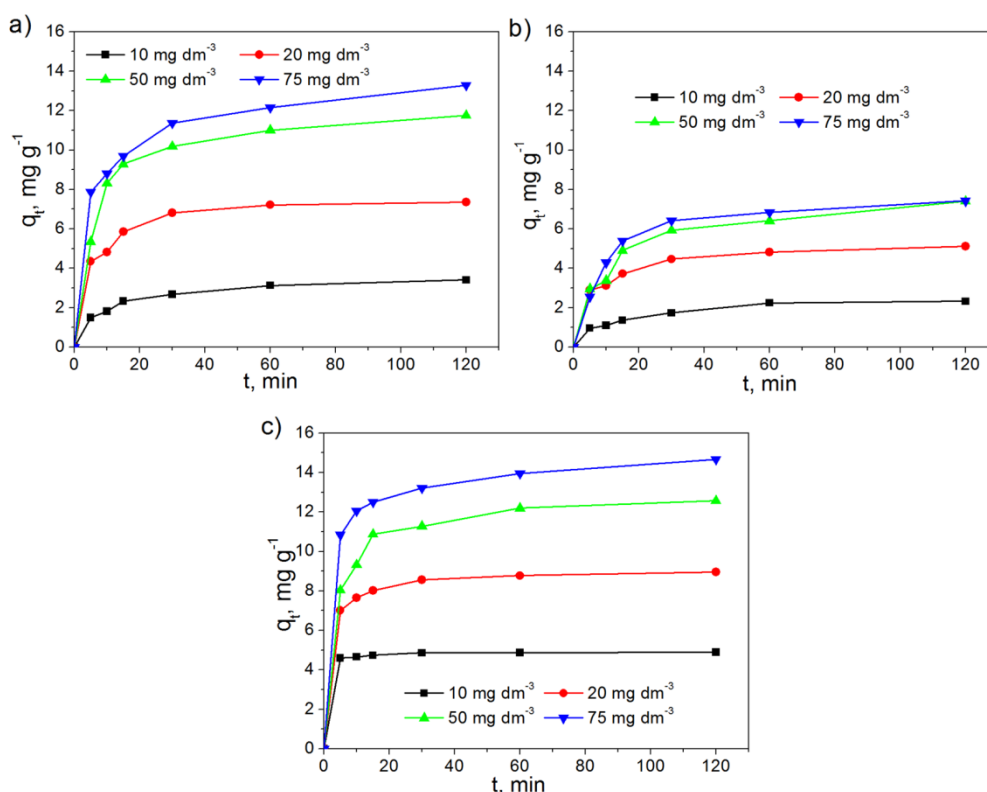


Slika 46. FTIR spektri pre i posle adsorpcije MB na: a) $\text{N}_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$,
b) $\text{N}_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i c) $\text{N}_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$

3.3.2. Adsorpcione karakteristike $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita

Adsorpcione karakteristike $\text{N-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita ispitane su adsorpcijom metilensko-plavog iz vodenog rastvora. Na osnovu dobijenih rezultata nivo adsorpcije

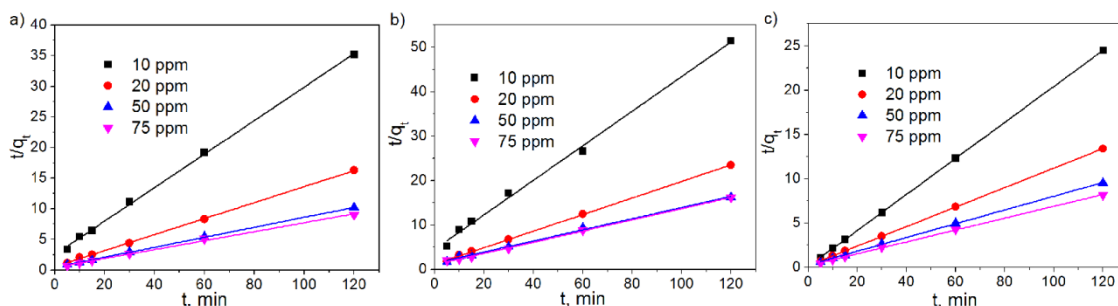
MB predstavljen je kao zavisnost količine adsorbovanog MB na površini materijala tokom vremena adsorpcije (slika 47). Kod uzoraka $N_{0,5}$ -TiO₂/HTC i $N_{0,1}$ -TiO₂/HTC, do uspostavljanja ravnotežne adsorpcije dolazi nakon 60 minuta (slika 47a i 47b), dok kod uzorka $N_{0,05}$ -TiO₂/HTC ravnotežna adsorpcija se uspostavljanja nakon 30 minuta (slika 47c), pri nižim koncentracijama MB. Pri višim koncentracijama MB nema karakterističnog plota, pa se može zaključiti da u ispitivanom vremenskom intervalu ne dolazi do zasićenja površine i uspostavljanja ravnotežne adsorpcije.



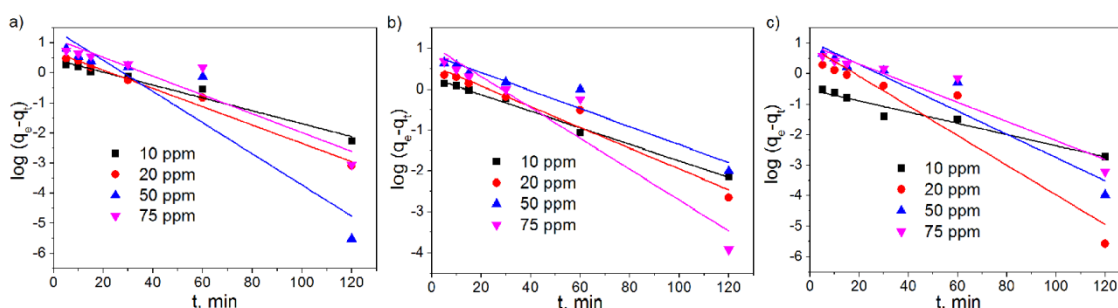
Slika 47. Zavisnost adsorbovane količine MB od vremena adsorpcije u prisustvu:

a) $N_{0,5}$ -TiO₂/HTC, b) $N_{0,1}$ -TiO₂/HTC i c) $N_{0,05}$ -TiO₂/HTC

Kinetika adsorpcije na N-TiO₂/HTC kompozitima ispitana je primenom kinetičkog modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (jednačine 20 i 21). Na slikama 48 i 49 prikazano je slaganje eksperimentalnih podataka sa pseudo-prvim i pseudo-drugim redom na svim ispitivanim koncentracijama.



Slika 48. Slaganje eksperimentalnih podataka sa pseudo-prvim redom za adsorpciju MB na: a) $N_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$, b) $N_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i c) $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ na svim ispitivanim koncentracijama



Slika 49. Slaganje eksperimentalnih podataka sa pseudo-drugim redom za adsorpciju MB na: a) $N_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$, b) $N_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i c) $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ na svim ispitivanim koncentracijama

Primenom jednačine pseudo-drugog reda dobija se pravolinijska zavisnost za sve ispitivane koncentracije, pa prema tome može se zaključiti da se kinetika procesa adsorpcije MB može opisati modelom pseudo-drugog reda. Parametri kinetike ispitivanog adsorpcionog procesa određeni su iz nagiba i odsečka linearizacijom dobijenih zavisnosti. U tabeli 14 prikazane su vrednosti korelacionih koeficijenata na osnovu kojih se vidi slaganje sa ispitivanim modelom, ravnotežni adsorpcioni kapacitet, kao i konstanta brzine pseudo-drugog reda za sve ispitivane materijale na svim koncentracijama.

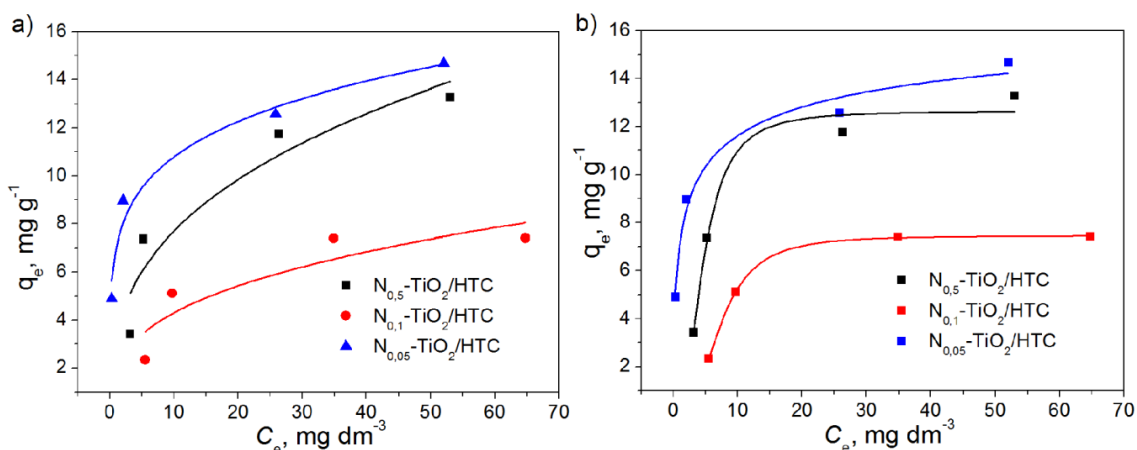
Vrednosti korelacionih koeficijenata dobijeni primenom modela pseudo-prvog reda kreću se u opsegu od 0,86461 do 0,98437, i može se zaključiti da sa porastom koncentracije MB opada R^2 . Međutim, vrednosti korelacionih koeficijenata dobijeni primenom modela pseudo-drugog reda su više i kreću se u opsegu od 0,97250 do

0,99996 iz čega se može zaključiti da se proces adsorpcije MB može opisati modelom pseudo-drugog reda. Sa porastom koncentracije MB raste i vrednost korelacionog koeficijenta. Takođe, vrednosti korelacionog koeficijenta se povećavaju sa smanjenjem količine melamina u polaznoj reakcionoj smeši. Upoređivanjem vrednosti konstante brzine pseudo-drugog reda za sve ispitivane materijale, može se primetiti da uzorak $N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$ ima najveću vrednost konstante za sve ispitivane koncentracije, pa prema tome ovaj uzorak pokazuje najbržu adsorpciju. U slučaju kada je koncentracija MB 10 mg dm^{-3} , uzorak $N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$ ima tri puta veću konstantu brzine pseudo-drugog reda od uzorka $N_{0,5}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$, što znači da ima veću brzinu adsorpcije. Sa porastom koncentracije MB brzina adsorpcije kod uzorka $N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$ opada. Dobro slaganje vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta, izračunatih preko modela pseudo-drugog reda i dobijenih eksperimentalno, potvrđuje konstataciju da adsorpcioni proces prati kinetiku pseudo-drugog reda.

Tabela 14. Parametri kinetike adsorpcije MB u prisustvu $N\text{-TiO}_2\text{/HTC}$ kompozitima na svim ispitivanim koncentracijama

$c \text{ (MB)},$ mg dm^{-3}	Uzorak	Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		$q_e, \text{exp},$ mg g^{-1}
		R^2	R^2	$q_e,$ mg g^{-1}	$k_2,$ $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	
10	$N_{0,5}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,96679	0,99878	3,654	0,0298	3,413
	$N_{0,1}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,96870	0,97250	2,593	0,0279	2,330
	$N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,90610	0,99760	4,965	0,0892	4,900
20	$N_{0,5}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,98437	0,99953	7,664	0,0293	7,366
	$N_{0,1}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,95529	0,99932	5,358	0,0307	5,118
	$N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,88172	0,99996	9,088	0,0600	8,964
50	$N_{0,5}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,85463	0,99946	12,273	0,0142	11,767
	$N_{0,1}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,92703	0,99584	7,978	0,0114	7,400
	$N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,89442	0,99971	12,897	0,0219	12,572
75	$N_{0,5}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,86461	0,99667	13,721	0,0122	13,285
	$N_{0,1}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,89623	0,99881	7,945	0,0147	7,420
	$N_{0,05}\text{-TiO}_2\text{/HTC}$	0,88994	0,99940	14,921	0,0232	14,669

Sa ciljem određivanja maksimalnog adsorpcionog kapaciteta ispitivanih kompozita, kao i parametra adsorpcionih izotermi, na ravnotežne podatke dobijene u ovom eksperimentu primenjene su jednačine Frojndlihove i Lengmirove adsorpcione izoterme (jednačine 23 i 25). Na slici 50 prikazano je slaganje ravnotežnih podataka adsorpcije sa Frojndlihovom i Lengmirovom adsorpcionom izotermom, a dobijeni parametri ovih izotermi dati su u tabeli 15.



Slika 50. Adsorpcione izoterme i nelinearno fitovanje eksperimentalnih podataka sa a) Frojndlihovim i b) Lengmirovim modelom u prisustvu N-TiO₂/HTC kompozita

Tabela 15. Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti adsorpcije MB na N-TiO₂/HTC materijalu

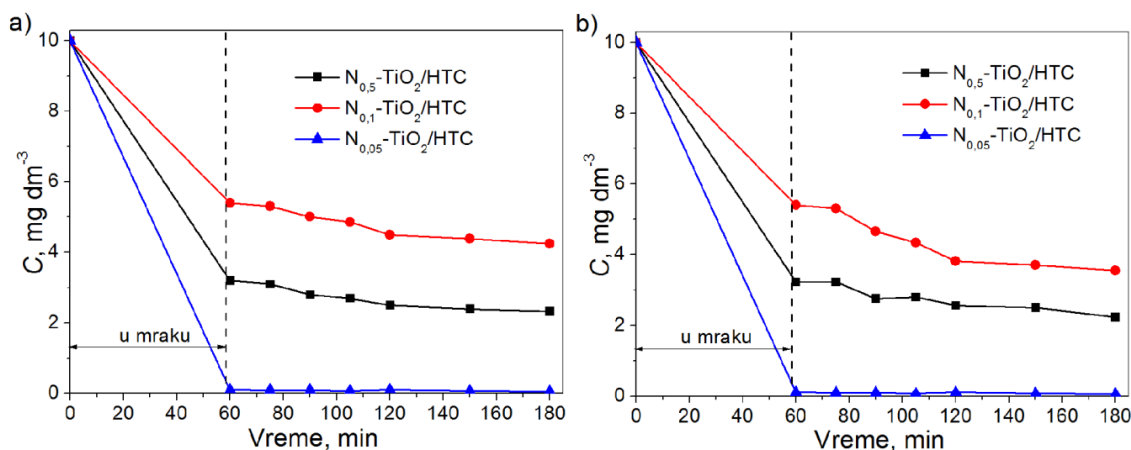
Uzorak	Lengmirova ads. izoterma			Frojndlihova ads. izoterma		
	R ²	<i>b</i>	<i>Q</i> ₀ , mg g ⁻¹	R ²	<i>K</i> _{<i>f</i>}	1/ <i>n</i>
N _{0,5} -TiO ₂ /HTC	0,987	0,119	15,439	0,776	2,728	0,426
N _{0,1} -TiO ₂ /HTC	0,966	0,0963	8,849	0,693	1,450	0,427
N _{0,05} -TiO ₂ /HTC	0,991	0,594	14,925	0,944	6,853	0,199

Ukoliko se uporede dobijene vrednosti korelacionih koeficijenata vidimo da je bolje slaganje ravnotežnih podataka sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom za uzorke N_{0,5}-TiO₂/HTC i N_{0,1}-TiO₂/HTC. Kao što se može videti sa slike 50 nelinearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka dobijeno je da uzorak N_{0,05}-TiO₂/HTC pokazuje bolje slaganje sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom. Prema dobijenim

vrednostima maksimalnog adsorpcionog kapaciteta i vrednostima specifične površine (tabela 12), primećen je rast adsorpcionog kapaciteta sa porastom S_{BET} . Vrednost konstante $1/n$ (Frojnldihova adsorpciona izoterma) za uzorak $N_{0,05}$ -TiO₂/HTC je niža u odnosu na uzorke $N_{0,5}$ -TiO₂/HTC i $N_{0,1}$ -TiO₂/HTC, što ukazuje na to da dodatak male količine melamina u polaznu reakcionu smešu dovodi do veće heterogenosti površine.

3.3.3. Primena N-TiO₂/HTC kompozita za uklanjanje metilensko-plavog i odabranih lekova iz vodenih rastvora

Fotokatalitička aktivnost N-TiO₂/HTC kompozita ispitana je u procesu uklanjanja metilensko-plavog iz vodenih rastvora, pod UV i vidljivim zračenjem. Na slici 51 prikazana je fotokatalitička razgradnja MB kao zavisnost pada koncentracije od vremena. Celokupan proces je trajao 180 minuta i odvijao se u dve faze: prva faza podrazumeva uspostavljanje adsorpciono/desorpcione ravnoteže, a druga faza podrazumeva razgradnju organskih zagađujućih materija u prisustvu UV ili vidljivog zračenja. Procenat uklonjenog MB direktno je proporcionalan vrednostima specifične površine (tabela 12), što se može videti sa slike 51.

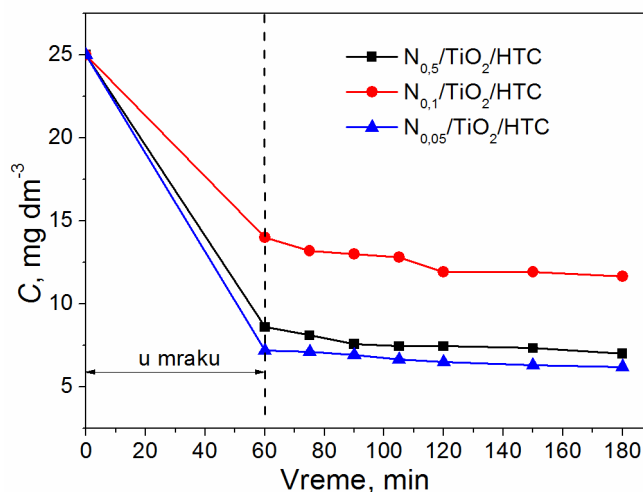


Slika 51. Fotokatalitička razgradnja MB pod: a) UV i b) vidljivim zračenjem
(2 g dm⁻³ N-TiO₂/HTC, 10 mg dm⁻³ MB)

Na slici 51a prikazana je fotokatalitička aktivnost N-TiO₂/HTC kompozita u prisustvu UV zračenja. Uzorak $N_{0,5}$ -TiO₂/HTC u toku trajanja procesa ukloni oko 77% MB, dok uzorak $N_{0,1}$ -TiO₂/HTC ukloni oko 58% MB (slika 51a), što je direktnoj vezi sa

S_{BET} . Međutim, uzorak $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ je u prvih 60 minuta adsorbovao svu količinu MB (slika 51), što ukazuje na dobre adsorpcijske karakteristike. Takođe, ispitana je fotokatalitička aktivnost $N\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita u prisustvu vidljivog zračenja (slika 51b). Uzorak $N_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i pod UV i pod vidljivim zračenjem ukloni skoro isti procenat MB. $N_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ pokazuje malu bolju fotokatalitičku aktivnost pod vidljivim zračenjem, jer u toku procesa ukloni oko 65% MB.

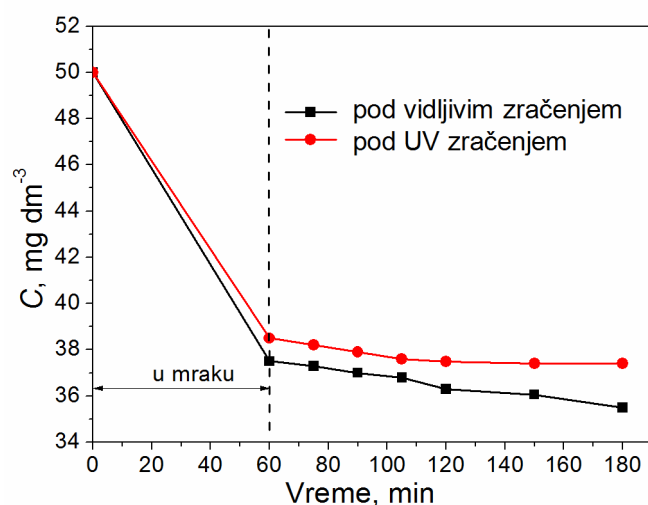
Fotokatalitička aktivnost $N\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ (2 g dm^{-3}) kompozita ispitana je i pri početnoj koncentraciji MB od 25 mg dm^{-3} pod UV zračenjem. Kao što se može videti sa slike 52, u toku procesa adsorpcije uzorci $N_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ uklanjaju oko 70% MB, dok $N_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ ukloni oko 44% početne količine MB, što je u saglasnosti sa vrednostima specifične površine (tabela 12). Samim tim usled visokog procenta adsorpcije dolazi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti kompozita i boljeg uklanjanja MB iz vodenih rastvora (X. Lin et al., 2011). Dobru fotokatalitičku aktivnost pokazali su kompoziti sa najvećim i najmanjim sadržajem azota što pokazuje da količina dodatog melamina nema proporcionalni uticaj na fotokatalitičku aktivnost kompozita.



Slika 52. Fotokatalitička razgradnja MB u prisustvu $N\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita pod UV zračenjem (2 g dm^{-3} $N\text{-TiO}_2/\text{HTC}$, 25 mg dm^{-3} MB)

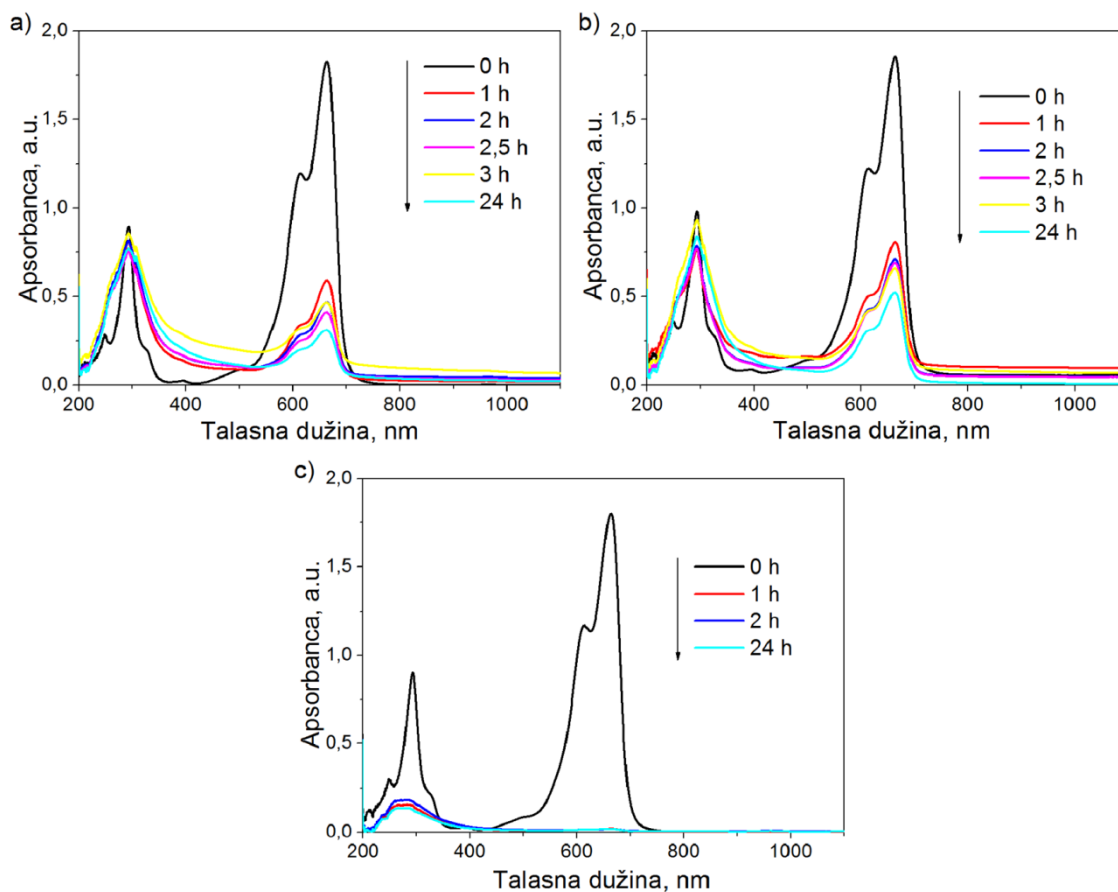
Kako se uzorak $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ pokazao kao najefikasniji u procesu uklanjanja MB, ispitana je njegova fotokatalitička aktivnost i pri početnoj koncentraciji MB od 50 mg dm^{-3} , pod UV i vidljivim zračenjem. Dobijeni rezultati (slika 53) pokazali su da je bolja fotokatalitička aktivnost $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita postignuta u prisustvu

vidljivog zračenja. Koncentracija MB se smanjila oko 25% pod UV zračenjem, dok se pod vidljivim zračenjem smanjila za oko 30%. Visoka fotokatalitička aktivnost $N_{0,05}$ - TiO_2 /HTC uglavnom se može pripisati sinergističkom efektu komponenti koji ulaze u sastav kompozita. Kodopiranje TiO_2 ugljenikom i azotom povećava apsorpciju u vidljivoj oblasti (Dai et al., 2013). $N_{0,05}$ - TiO_2 /HTC kompoziti mogu se aktivirati u vidljivoj oblasti, pri čemu dolazi do stvaranja fotogenerisanih elektrona i šupljina, koji učestvuju u fotokatalitičkoj reakciji. Fotokatalizatori dopirani azotom mogu apsorbovati i zračenje talasnih dužina koje pripadaju vidljivoj oblasti, što dovodi do povećanja njihove fotokatalitičke aktivnosti u ovoj oblasti (Dai et al., 2013; Y. H. Lin et al., 2011). Na osnovu teorijske analize, Asahi i saradnici (Asahi et al., 2001) su predložili model po kome se atomi azota supstituciono ugrađuju u rešetku na mestu kiseonika, pri čemu se odgovarajući 2p nivo N nalazi iznad valentne trake. Kombinovanjem 2p nivoa N sa 2p nivoom O, dolazi do smanjenja veličine energetskog procepa TiO_2 , što dovodi do visoke fotokatalitičke aktivnosti materijala u vidljivoj oblasti (Diwald et al., 2004).



Slika 53. Fotokatalitička razgradnja MB u prisustvu $N_{0,05}$ - TiO_2 /HTC kompozita pod UV i vidljivim zračenjem (1 g dm^{-3} $N_{0,05}$ - TiO_2 /HTC, 50 mg dm^{-3} MB)

Takođe, fotokatalitička aktivnost N - TiO_2 /HTC kompozita u razgradnji MB pod vidljivim zračenjem ($\lambda > 400 \text{ nm}$) praćena je snimanjem apsorpcionih spektara rastvora MB u prisustvu ispitivanih kompozita (slika 54).



Slika 54. UV-Vis apsorpcioni spektar vodenog rastvora MB pod vidljivim zračenjem u prisustvu: a) $N_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$, b) $N_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i c) $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$

Kod uzoraka $N_{0,5}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ i $N_{0,1}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ intenzitet apsorpcionog pika na 663 nm se smanjuje sa povećanjem reakcionog vremena, dok kod uzoraka $N_{0,05}\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ apsorpcioni pik na 663 nm nestaje nakon sat vremena. Prema prikazanim spektrima (slika 54), vidi se da nema pojave novih apsorpcionih traka u vidljivoj ili UV oblasti, što potvrđuje da je hromoforska struktura boje u potpunosti uništena (Dai et al., 2013; Min et al., 2012).

Fotokatalitička aktivnost $N\text{-TiO}_2/\text{HTC}$ kompozita ispitana je i u procesu uklanjanja lekova iz multikomponentnog rastvora pod UV zračenjem. U cilju ispitivanja uticaja azota na fotokatalitičku aktivnost ispitana je i aktivnost TiO_2/HTC u procesu uklanjanja lekova iz istog rastvora. U tabeli 16 prikazan je procenat adsorbovanih (nakon 60 minuta u mraku) i uklonjenih lekova u prisustvu UV zračenja nakon 180 minuta. Kod svih lekova osim kod amlodipina sa porastom količine azota dolazi do

povećanja procenta adsorbovanih, kao i procenta uklonjenih lekova. Na osnovu dobijenih rezultata količina dodatog melamina u polaznu reakcionu smešu nema uticaja ni na adsorpcionu ni na fotokatalitičku aktivnost dobijenih kompozita. Svi ispitani kompoziti pokazuju visoku efikasnost u uklanjanju diklofenaka, doksiciklina, atorvastatina, amlodipina i klopidogrela. U prisustvu UV zračenja i uzorka N_{0,5}-TiO₂/HTC dolazi do potpune razgradnje diklofenaka, doksiciklina, eritromicina, atorvastatina, amlodipina, cilazaprila i klopidogrela, dok je procenat razgradnje bromazepama i azitromicina nešto manji i iznosi oko 60%. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da uvođenje veće količine melamina u polaznu reakcionu smešu dovodi do dobijanja visoko-efikasnog kompozitnog fotokatalizatora za uklanjanje lekova iz vodenih rastvora.

Tabela 16. Adsorbovani i fotokatalitički razgrađeni lekovi u prisustvu TiO₂/HTC₄ i N-TiO₂/HTC kompozita (koncentracija svakog leka iznosila je 5 mg dm⁻³)

Lek	N _{0,5} -TiO ₂ /HTC		N _{0,1} -TiO ₂ /HTC		N _{0,05} -TiO ₂ /HTC		TiO ₂ /HTC ₄	
	Ad*, %	U**, %	Ad*, %	U**, %	Ad*, %	U**, %	Ad*, %	U**, %
Diklofenak	90,89	99,67	94,02	98,93	62,42	99,40	63,65	98,09
Azitromicin	27,00	61,87	39,07	58,77	3,05	50,18	0	52,23
Doksiciklin	95,59	99,68	84,63	99,66	82,96	99,51	75,92	99,53
Eritromicin	78,18	91,78	76,68	87,17	38,48	73,75	59,84	62,25
Bromazepam	42,19	60,65	27,88	53,66	0	27,34	0	14,84
Atorvastatin	98,95	99,33	99,18	99,86	73,63	91,26	78,88	98,15
Amlodipin	78,29	99,52	74,52	99,88	82,07	100	83,93	100
Cilazapril	57,91	80,13	63,83	77,66	22,86	51,00	0	32,67
Klopidogrel	87,34	98,61	78,18	90,01	71,36	94,12	47,48	84,21

Ad* - Adsorbovano, U** - Uklonjeno

3.4. Upoređivanje efikasnosti kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂

Rezultati dobijeni upoređivanjem karakteristika kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂, i kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dopiranih azotom, pokazali su da prilikom dodavanja rastvora melamina u polaznu reakcionu smešu dolazi do povećanja specifične površine materijala, za TiO₂/HTC₄ S_{BET} iznosi 174,08 m² g⁻¹ (tabela 8), dok kod N-TiO₂/HTC kompozita se kreće u opsegu od 186 do 239 m² g⁻¹ (tabela 12). Takođe, dodatak melamina pospešuje formiranje većeg procenta fotokatalitički aktivne anatas kristalne faze, jer kod uzorka TiO₂/HTC₄ udeo anatas faze iznosi 76%, (tabela 9), dok se za uzorke N-TiO₂/HTC ovaj udeo kreće u opsegu od 95-99% (tabela 13).

U tabeli 17 prikazana je efikasnost kompozitnih materijala sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ u uklanjanju MB iz vode. Primećeno je da sa porastom sadržaja ugljenika kod kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dolazi do povećanja efikasnosti materijala, odnosno uzorak sa najvećom koncentracijom glukoze, TiO₂/HTC₄, pokazuje najveću efikasnost u procesu uklanjanja MB iz vode. Takođe, ispitana je fotokatalitička aktivnost kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ dopiranih azotom u uklanjanju MB, u prisustvu UV, odnosno vidljivog zračenja. Uzorak N_{0,5}-TiO₂/HTC pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost od uzorka N_{0,1}-TiO₂/HTC u prisustvu UV zračenja. Kao što se može videti iz tabele 17, pokazano je da je postignuta gotovo ista fotokatalitička aktivnost uzorka TiO₂/HTC₄ u poređenju sa uzorcima N_{0,5}-TiO₂/HTC i N_{0,05}-TiO₂/HTC u prisustvu UV zračenja. Međutim, uzorak N_{0,05}-TiO₂/HTC pokazuje bolju fotokatalitičku aktivnost od TiO₂/HTC₄ u prisustvu vidljivog zračenja, iz čega se može zaključiti da dopiranje azotom dovodi do poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti katalizatora u vidljivoj oblasti.

Tabela 17. Upoređivanje efikasnosti kompozitnih materijala sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO₂ u uklanjanju MB iz vode

Uzorak	Zračenje	C (MB), mg dm ⁻³	mg MB/ g materijala
TiO ₂ -anatas			9,01
TiO ₂ -hidrotermalni			3,86
TiO ₂ /HTC ₁	UV	10	6,13
TiO ₂ /HTC ₂			6,96
TiO ₂ /HTC ₃			7,29
TiO ₂ /HTC ₄			9,32
N _{0,5} -TiO ₂ /HTC	UV	25	9,00
N _{0,1} -TiO ₂ /HTC			6,67
N _{0,05} -TiO ₂ /HTC			9,40
TiO ₂ /HTC ₄	Vidljivo	10	7,35
N _{0,05} -TiO ₂ /HTC	UV	50	12,60
N _{0,05} -TiO ₂ /HTC	Vidljivo		14,50

4. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije je sinteza, karakterizacija i primena ugljeničnih materijala kao nosača čestica TiO_2 za uklanjanje organskih zagađujućih materija (metilensko-plavo i lekova) iz vode. U ovom radu sintetisani su, okarakterisani i primenjeni u procesu uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vodenih rastvora, sledeći kompozitni fotokatalizatori:

- ✓ kompozitni fotokatalizatori sa karbon monolitom kao nosačem TiO_2 ,
- ✓ kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 i
- ✓ kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 dopirani azotom.

Kompozitni fotokatalizatori sa karbon monolitom kao nosačem TiO_2 dobijeni su imobilizacijom čestica TiO_2 primenom dve različite metode: metoda potapanja karbon monolita u suspenziju titan-dioksida (eng. *dip-coating*) i metoda nanošenja čestica TiO_2 termičkim tretmanom karbon monolita nakon uranjanja u koncentrovani rastvor TiCl_4 (eng. *thermal treatment*). Kompozitni fotokatalizatori dobijeni metodom termičkog tretmana pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metilnsko-plavog, jer odusustvo veziva omogućava lakšu dostupnost površine materijala u procesu uklanjanja MB. Visok nivo adsorpcije MB na karbon monolitu dovodi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti materijala. Takođe, fotokatalitička aktivnost kompozitnih fotokatalizatora se povećava sa povećanjem debljine diska CM, usled povećanja adsorpcije MB i veće količine deponovanog TiO_2 . Zbog specifičnog oblika i dobrih površinskih karakteristika CM predstavlja dobar nosač za titan-dioksid.

Hidrotermalna sinteza korišćena je u cilju dobijanja kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 , polazeći od titan izopropoksida i glukoze kao izvora ugljenika i titan-dioksida. Prilikom povećanja koncentracije rastvora glukoze u polaznoj reakcionoj smeši dolazi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti, što je posledica povećanja udela fotokatalitički aktivne anatas faze prisutne u materijalu. Takođe, povećanje sadržaja ugljenika dovodi do povećanja specifične površine materijala, a samim tim i do povećanja adsorpcije organskih zagađujućih materija i fotokatalitičke aktivnosti kompozita. Uzorak dobijen sa najvećom koncentracijom rastvora glukoze, pokazao se kao najefikasniji fotokatalizator pod UV zračenjem u

procesu uklanjanja metilensko-plavog i odabranih lekova iz multikomponentnih rastvora. Pored toga, odabrani uzorak se može koristiti u više uzastopnih ciklusa kao efikasni materijal sa visokom fotokatalitičkom aktivnošću za uklanjanje organskih zagađujućih materija iz vode, kao i prespektivan kandidat za fotokatalitičke procese pod vidljivim zračenjem.

Kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 dopirani su azotom u cilju dobijanja fotokatalizatora aktivnih pod vidljivim zračenjem. Azotom dopirani kompoziti dobijeni su hidrotermalnom sintezom polazeći od glukoze, titan izopropoksida i melamina. Variranjem količine melamina u polaznoj reakcionoj smeši dobijeni su različiti kompozitni materijali. Uvođenje melamina u polaznu reakcionu smešu dovodi do skoro isključivog formiranja fotokatalitički aktivne anatas faze, a samim tim i na dobijanje fotokatalitički aktivnijeg kompozita. Količina melamina, međutim, nema proporcionalan uticaj na adsorpcione i fotokatalitičke karakteristike dobijenih kompozita. Uzorak dobijen sa najmanjom količinom melamina pokazao je najbolju efikasnost u procesu uklanjanja MB, dok najbolju fotokatalitičku aktivnost u procesu uklanjanja lekova iz multikomponentnog rastvora pokazuje uzorak sa najvećom količinom melamina.

Upoređivanjem karakteristika dopiranih i nedopiranih kompozitnih fotokatalizatora sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 , može se zaključiti da dopiranje azotom dovodi do povećanja vrednosti specifične površine materijala, kao i do formiranja većeg procenta fotokatalitički aktivne anatas kristalne faze. Takođe, utvrđeno je da kompozitni fotokatalizatori sa hidrotermalnim ugljenikom kao nosačem TiO_2 dopirani azotom pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost nego nedopirani kompozitni fotokatalizatori u prisustvu vidljivog zračenja, što je u direktnoj vezi sa dopiranjem azotom, usled čega dolazi do poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti katalizatora.

Na osnovu dobijenih rezultata odabrani su optimalni parametri za dobijanje visoko-efikasnih kompozitnih fotokatalizatora. Utvrđena je međusobna korelacija između parametra dobijanja, karakteristika kompozita i efikasnosti njihove primene. Primenom optimalnih parametara hidrotermalne sinteze i uvođenjem azota u reakcionu smešu dobijeni su kompozitni fotokatalizatori poboljšanih površinskih, adsorpcionih i fotokatalitičkih karakteristika, koji pokazuju visoku efikasnost u uklanjanju odabranih

organskih zagađujućih materija iz vode, kroz procese adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje.

LITERATURA

- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review. *Water. Air. Soil Pollut.* 215, 3–29.
- Akpan, U.G., Hameed, B.H., 2010. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 375, 1–11.
- Amadou, J., Begin, D., Nguyen, P., Tessonnier, J.P., Dintzer, T., Vanhaecke, E., Ledoux, M.J., Pham-Huu, C., 2006. Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape. *Carbon* 44, 2587–2589.
- Antunes, R.A., Oliveira, M.C.L., Pillis, M.F., 2013. Effect of the Deposition Temperature on the Corrosion Stability of TiO₂ Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 1487–1500.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides Published by: American Association for the Advancement of Science Linked references are available on JSTOR for this article: Visible-Light Visible-Light Photocatalysis Photocatalysis in in N 293, 269–271.
- Aydincak, K., Yumak, T., Sinağ, A., Esen, B., 2012. Synthesis and characterization of carbonaceous materials from saccharides (glucose and lactose) and two waste biomasses by hydrothermal carbonization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 9145–9152.
- Baćić-Vukčević, M., Udovičić, A., Laušević, Z., Perić-Grujić, A., Laušević, M., 2006. Surface characteristics and modification of different carbon materials. *Mater. Sci. Forum* 518, 217–222.
- Baek, M.H., Yoon, J.W., Hong, J.S., Suh, J.K., 2013. Application of TiO₂-containing mesoporous spherical activated carbon in a fluidized bed photoreactor - Adsorption and photocatalytic activity. *Appl. Catal. A Gen.* 450, 222–229.
- Bailon-Garcia, E., Elmouwahidi, A., Alvarez, M.A., Carrasco-Marin, F., Perez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hodar, F.J., 2017. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Appl. Catal. B Environ.* 201, 29–40.
- Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K., Raj, B., 2006. Physics and

- chemistry of photocatalytic titanium dioxide : Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr. Science* 90, 1378–1383.
- Barrett, E., Joyner, L., Halenda, P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms 73, 373–380.
- Belayachi, H., Bestani, B., Benderdouche, N., Belhakem, M., 2015. The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. *Arab. J. Chem.* doi:10.1016/j.arabjc.2015.06.040
- Bestetti, M., Sacco, D., Brunella, M.F., Franz, S., Amadelli, R., Samiolo, L., 2010. Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. *Mater. Chem. Phys.* 124, 1225–1231.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A., 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102–116.
- Boehm, H.P., 2002. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. *Carbon* 40, 145–149.
- Borah, L., Goswami, M., Phukan, P., 2015. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1018–1028.
- Chen, C.M., Zhang, Q., Yang, M.G., Huang, C.H., Yang, Y.G., Wang, M.Z., 2012. Structural evolution during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors. *Carbon* 50, 3572–3584.
- Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q., Yang, D., 2007. Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity 2741–2746. doi:10.1021/ie061491k
- Chen, J., Poon, C., 2009. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Build. Environ.* 44, 1899–1906.
- Chen, X., Mao, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* 107, 2891–2959.
- Chen, Z., Zhang, N., Xu, Y.-J., 2013. Synthesis of graphene–ZnO nanorod nanocomposites with improved photoactivity and anti-photocorrosion. *Cryst Eng Comm* 15, 3022–3030.

- Cheng, G., Xu, F., Xiong, J., Tian, F., Ding, J., Stadler, F.J., Chen, R., 2016. Enhanced adsorption and photocatalysis capability of generally synthesized TiO₂-carbon materials hybrids. *Adv. Powder Technol.* 27, 1949–1962.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44, 2997–3027.
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., 2007. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *J. Phys. Chem. C* 111, 6976–6982.
- Czech, B., Buda, W., 2015. Photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater using new multiwall-carbon nanotubes/TiO₂/SiO₂ nanocomposites. *Environ. Res.* 137, 176–184.
- Dai, G., Liu, S., Liang, Y., Liu, H., Zhong, Z., 2013. A simple preparation of carbon and nitrogen co-doped nanoscaled TiO₂ with exposed {001} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 368–369, 38–42.
- Damodar, R.A., Swaminathan, T., 2008. Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation. *Chem. Eng. J.* 144, 59–66.
- Dey, N.K., Kim, M.J., Kim, K.-D., Seo, H.O., Kim, D., Kim, Y.D., Lim, D.C., Lee, K.H., 2011. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ films on carbon fiber prepared by atomic layer deposition. *J. Mol. Catal. A Chem.* 337, 33–38.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.* 85, 833–846.
- Diwald, O., Thompson, T.L., Zubkov, T., Walck, S.D., Yates, J.T., 2004. Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂ (110) in Visible Light. *J. Phys. Chem. B* 108, 6004–6008.
- Dolat, D., Quici, N., Kusiak-Nejman, E., Morawski, A.W., Li Puma, G., 2012. One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,C-TiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation. *Appl. Catal. B Environ.* 115–116, 81–89.

- Domingo-García, M., López Garzón, F.J., Pérez-Mendoza, M.J., 2002. On the Characterization of Chemical Surface Groups of Carbon Materials. *J. Colloid Interface Sci.* 248, 116–122.
- Dong, F., Wang, H., Wu, Z., 2009. One-step “Green” synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 113, 16717–16723.
- Erjavec, B., Hudoklin, P., Perc, K., Tišler, T., Sollner Dolenc, M., Pintar, A., 2016. Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs. *Appl. Catal. B Environ.* 183, 149–158.
- Evgenidou, E., Fytianos, K., Poullos, I., 2005. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 59, 81–89.
- Feng, X., Shankar, K., Oomman, V.K., Paulose, M., Latempa, T.J., Grimes, C.A., 2008. Vertically aligned single crystal TiO₂ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis details and applications. *Nano Lett.* 8, 3781–3786.
- Ferrari, A.C., Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 14095–14107.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Orfao, J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379–1389.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10.
- Frank, S.N., Bard, A.J., 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 303–304.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R., Xu, Q., 2015. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chem. Eng. J.* 259, 53–61.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37–38.
- Gelover, S., Mondragón, P., Jiménez, A., 2004. Titanium dioxide sol-gel deposited over

- glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 165, 241–246.
- Hamad, H.A., Sadik, W.A., Abd El-latif, M.M., Kashyout, A.B., Feteha, M.Y., 2016. ScienceDirect Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO₂ nanoparticles. *J. Environ. Sci.* 43, 26–39.
- Han, F., Kambala, V.S.R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., 2009. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. A Gen.* 359, 25–40.
- Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* 46, 855–874.
- He, H., Wang, H., Sun, D., Shao, M., Huang, X., Tang, Y., 2017. N-doped rutile TiO₂/C with significantly enhanced Na storage capacity for Na-ion batteries. *Electrochim. Acta* 236, 43–52.
- He, X.Y., Male, K.B., Nesterenko, P.N., Brabazon, D., Paull, B., Luong, J.H.T., 2013. Adsorption and Desorption of Methylene Blue on Porous Carbon Monoliths and Nanocrystalline Cellulose. *Appl. Mater. Interfaces* 5, 8796–8804.
- Hu, B.B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.H., Antonietti, M., Titirici, M.M., 2010. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.* 22, 813–828.
- Hu, X.Y., Zhou, K., Chen, B.Y., Chang, C.T., 2016. Graphene/TiO₂/ZSM-5 composites synthesized by mixture design were used for photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light: Mechanism and biotoxicity. *Appl. Surf. Sci.* 362, 329–334.
- Huang, J., Ding, H., Dodson, W.S., Li, Y., 1995. Application of TiO₂ sol for UV radiation measurements. *Anal. Chim. Acta* 311, 115–122.
- Huang, Y., Ho, W., Lee, S., Zhang, L., Li, G., Yu, J.C., 2008. Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO_x. *Langmuir* 24, 3510–3516.
- Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P., 2013. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* 3, 189–218.
- Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M., Konno, H., 2014. *Advances Materials Science and*

- Engineering of Carbon. Elsevier Inc., Oksford, Velika Britanija.
- Jamil, T.S., Ghaly, M.Y., Fathy, N.A., Abd El-Halim, T.A., Österlund, L., 2012. Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation. *Sep. Purif. Technol.* 98, 270–279.
- Jaukovic, Z.D., Grujic, S.D., Vasiljevic, T.M., Petrovic, S.D., Laušević, M.D., 2014. Cardiovascular drugs in environmental waters and wastewaters: Method optimization and real sample analysis. *J. AOAC Int.* 97, 1167–1174.
- Jiang, X., Yang, X., Zhu, Y., Jiang, H., Yao, Y., Zhao, P., Li, C., 2014. 3D nitrogen-doped graphene foams embedded with ultrafine TiO₂ nanoparticles for high-performance lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2, 11124–11133.
- Jin, H., An, Q., Zhao, Q., Qian, J., Zhu, M., 2010. Pervaporation dehydration of ethanol by using polyelectrolyte complex membranes based on poly (N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium carboxymethyl cellulose. *J. Memb. Sci.* 347, 183–192.
- Jin, Z., Duan, W., Duan, W., Liu, B., Chen, X., Yang, F., Guo, J., 2016. Indium doped and carbon modified P25 nanocomposites with high visible-light sensitivity for the photocatalytic degradation of organic dyes. *Appl. Catal. A, Gen.* 517, 129–140.
- Jo, W., Tayade, R.J., 2014. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis : LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 2073–2084.
- Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., Royaei, S.J., 2017. Enhancing the photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using visible light responsive Fe and N co-doped TiO₂ nanoparticles. *Ceram. Int.* 43, 973–981.
- Kalijadis, A., Đorđević, J., Trtić-Petrović, T., Vukčević, M., Popović, M., Maksimović, V., Rakočević, Z., Laušević, Z., 2015. Preparation of boron-doped hydrothermal carbon from glucose for carbon paste electrode. *Carbon* 95, 42–50.
- Kalijadis, A., Vukčević, M., Jovanović, Z., Laušević, Z., Laušević, M., 2011. Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and. *J. Serbian Chem. Soc.* 76, 757–768.
- Kallel, F., Chaari, F., Bouaziz, F., Bettaieb, F., Ghorbel, R., Ellouz Chaabouni, S., 2016. Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene

- blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. *J. Mol. Liq.* 219, 279–288.
- Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., Kiatkamjornwong, S., 2010. Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1894–1902.
- Khataee, A.R., Kasiri, M.B., 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *J. Mol. Catal. A Chem.* 328, 8–26.
- Kim, C.H., Kim, B.-H., Yang, K.S., 2012. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. *Carbon* 50, 2472–2481.
- Klepel, O., Strauß, H., Garsuch, A., Böhme, K., 2007. Several ways to produce porous carbon monoliths by template assisted routes. *Mater. Lett.* 61, 2037–2039.
- Konstantinou, K., Albanis, T., 2003. Photocatalytic transformation of pesticide in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal. B Environ.* 42, 319–335.
- Kraus, W., Nolze, G., 2000. Powder Cell for Windows, V.2.4. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany.
- Kwon, C.H., Shin, H., Kim, J.H., Choi, W.S., Yoon, K.H., 2004. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Mater. Chem. Phys.* 86, 78–82.
- Leary, R., Westwood, A., 2011. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon* 49, 741–772.
- Li, D., Zhu, Q., Han, C., Yang, Y., Jiang, W., Zhang, Z., 2015. Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads. *J. Hazard. Mater.* 285, 398–408.
- Li, F., Sun, S., Jiang, Y., Xia, M., Sun, M., Xue, B., 2008. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral. *J. Hazard. Mater.* 152, 1037–1044.
- Li, Z., Gao, B., Chen, G.Z., Mokaya, R., Sotiropoulos, S., Li Puma, G., 2011. Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO₂) core-shell nanocomposites with tailored

- shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 110, 50–57. doi:10.1016/j.apcatb.2011.08.023
- Li Puma, G., Bono, A., Collin, J.G., 2008a. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.* 157, 209–219. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.040
- Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., 2008b. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.* 157, 209–219.
- Lin, W.-C., Yang, W.-D., Jheng, S.-Y., 2012. Photocatalytic degradation of dyes in water using porous nanocrystalline titanium dioxide. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 269–274.
- Lin, X., Rong, F., Ji, X., Fu, D., 2011. Carbon-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.* 142, 276–281.
- Lin, Y.H., Chiu, T.C., Hsueh, H.T., Chu, H., 2011. N-doped TiO₂ photo-catalyst for the degradation of 1,2-dichloroethane under fluorescent light. *Appl. Surf. Sci.* 258, 1581–1586.
- Lippens, B.C., Linsen, B.G., Boer, J.H.D.E., 1964. Studies on Pore Systems in Catalysts I. The Adsorption of Nitrogen ; Apparatus and Calculation. *J. Catal.* 3, 32–37.
- Liu, D., Wu, Z., Tian, F., Ye, B.C., Tong, Y., 2016. Synthesis of N and La co-doped TiO₂/AC photocatalyst by microwave irradiation for the photocatalytic degradation of naphthalene. *J. Alloys Compd.* 676, 489–498.
- Liu, J.H., Yang, R., Li, S.M., 2006. Preparation and application of efficient TiO₂/ACFs photocatalyst. *J. Environ. Sci. (China)* 18, 979–982.
- Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., Thommes, M., 2004. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, p. 44.
- Lu, A.H., Li, W.C., Schmidt, W., Schüth, F., 2006. Fabrication of hierarchically structured carbon monoliths via self-binding and salt templating. *Microporous Mesoporous Mater.* 95, 187–192.
- Ma, H.L., Yang, J.Y., Dai, Y., Zhang, Y.B., Lu, B., Ma, G.H., 2007. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared

- femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* 253, 7497–7500.
- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Tabrizi, N.S., 2006. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *J. Colloid Interface Sci.* 295, 159–164.
- Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59.
- Marinković, S., Laušević, Z., Polovina, M., 1999. Savremeni karbonski materijali. Institut za nuklearne nauke “Vinča,” Beograd.
- Martins, A.C., Cazetta, A.L., Pezoti, O., Souza, J.R.B., Zhang, T., Pilau, E.J., Asefa, T., Almeida, V.C., 2017. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceram. Int.* 43, 4411–4418.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., Uzcategui, D., Brito, J.L., 2007. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl. Catal. B Environ.* 70, 461–469.
- Mijin, D., Zlatić, D., Ušćumlić, G., Jovančić, P., 2008. Solvent effects on photodegradation of CI Reactive Orange 16 by simulated solar light. *Hem. Ind.* 62, 275–281.
- Min, Y., Zhang, K., Zhao, W., Zheng, F., Chen, Y., Zhang, Y., 2012. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 193–194, 203–210.
- Montazerzohori, M., Habibi, M.H., Joohari, S., Khodadostan, V., 2007. The effects of some operational parameters in photodegradation of benzylamine and aniline and their kinetics in aqueous suspension of TiO₂ and Pt-loaded TiO₂. *Ann. Chim.* 97, 1015–1026.
- Natarajan, T.S., Lee, J.Y., Bajaj, H.C., Jo, W.-K., Tayade, R.J., 2017. Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency. *Catal. Today* 282, 13–23.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Toli, D., Christoforidis, K.C., Fernández-García, M., Li, H., Yin, S., Sato, T., Katsuki, H., 2013. Halloysite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* 132–133, 416–422.

- Pastrana-Martinez, L.M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Falaras, P., Silva, A.M.T., 2012. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Appl. Catal. B Environ.* 123–124, 241–256.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O’Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* 125, 331–349.
- Philippe, S., Luis, F.J., 2009. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Pozzo, R.L., Baltanás, M.A., Cassano, A.E., 1997. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catal. Today* 39, 219–231.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., Zou, Z., 2007. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* 69, 138–144.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water . A review. *Chemosphere* 93, 1268–1287.
- Robati, D., Bagheriyan, S., Rajabi, M., Moradi, O., Peyghan, A.A., 2016. Effect of electrostatic interaction on the methylene blue and methyl orange adsorption by the pristine and functionalized carbon nanotubes. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 83, 1–6.
- Rodriguez, P., Meille, V., Pallier, S., Al Sawah, M.A., 2009. Deposition and characterisation of TiO₂ coatings on various supports for structured (photo) catalytic reactors. *Appl. Catal. A Gen.* 360, 154–162.
- Ruff database: <http://rruff.info/anatase/display=default/R060277>,
<http://rruff.info/rutile/display=default/R040049>
- Safardoust-Hojaghan, H., Salavati-Niasari, M., 2017. Degradation of methylene blue as a pollutant with N-doped graphene quantum dot/titanium dioxide nanocomposite. *J. Clean. Prod.* 148, 31–36.
- Serp, P., Machado, B., 2015. *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. The Royal

- Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* 47, 2281–2289.
- Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A., 2010. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl. Catal. A Gen.* 389, 1–8.
- Shen, P.-S., Tseng, C.-M., Kuo, T.-C., Shih, C.-K., Li, M.-H., Chen, P., 2015. Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells. *Sol. Energy* 120, 345–356.
- Shi, Z.G., Feng, Y.Q., Xu, L., Da, S.L., Liu, Y., 2006. Facile synthesis of carbon monolith with bimodal mesopores. *Mater. Chem. Phys.* 97, 472–475.
- Shironita, S., Mori, K., Shimizu, T., Ohmichi, T., Mimura, N., Yamashita, H., 2008. Preparation of nano-sized platinum metal catalyst using photo-assisted deposition method on mesoporous silica including single-site photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* 254, 7604–7607.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R. a. W., Moscou, L., Pierotti, R. a., Rouquérol, J., Siemieniowska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.
- Singh, S., Mahalingam, H., Singh, P.K., 2013. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Appl. Catal. A Gen.* 462–463, 178–195.
- Sun, X., Li, Y., 2004. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43, 597–601.
- Szymanski, G.S., Karpinski, Z., Karpinski, Z., Biniak, S., Swiatkowski, A., 2002. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon* 40, 2627–2639.
- Teixeira, S., Gurke, R., Eckert, H., Kühn, K., Fauler, J., Cuniberti, G., 2016. Photocatalytic degradation of pharmaceuticals present in conventional treated wastewater by nanoparticle suspensions. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 287–292.
- Thiruvengatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, I.S., 2008. A review on UV/TiO₂

- photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.* 25, 64–72.
- Tian, B., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., 2006. Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* 303, 142–148.
- Tian, H., Shen, K., Hu, X., Qiao, L., Zheng, W., 2017. N, S co-doped graphene quantum dots-graphene-TiO₂ nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 691, 369–377.
- Titirici, M.-M., Antonietti, M., Baccile, N., 2008. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem.* 10, 1204–1212.
- Titirici, M.-M., White, R.J., Falco, C., Sevilla, M., 2012. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy Environ. Sci.* 5, 6796–6822.
- Titirici, M.M., Thomas, A., Yu, S.H., Müller, J.O., Antonietti, M., 2007. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chem. Mater.* 19, 4205–4212.
- Tomašević, A., 2010. Doktorska disertacija, Prilog proučavanju mehanizma fotodegradacije karbamatnih pesticida. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Tonanon, N., Siyasukh, A., Wareenin, Y., Charinpanitkul, T., Tanthapanichakoon, W., Nishihara, H., Mukai, S.R., Tamon, H., 2005. 3D interconnected macroporous carbon monoliths prepared by ultrasonic irradiation. *Carbon* 43, 2808–2811.
- Tong, H., Enomoto, N., Inada, M., Tanaka, Y., Hojo, J., 2014. Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂-SiO₂ core-shell composites for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* 130, 329–334.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.* 122, 178–192.
- Vukčević, M., 2013. Doktorska disertacija, Uticaj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Vukčević, M., Kalijadis, A., Babić, B., Laušević, Z., Laušević, M., 2013. Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption. *J.*

- Serbian Chem. Soc. 78, 1617–1632.
- Vukčević, M., Kalijadis, A., Dimitrijević-Branković, S., Laušević, Z., Laušević, M., 2008. Surface characteristics and antibacterial activity of a silver-doped carbon monolith. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, 15006.
- Wang, D.-H., Jia, L., Wu, X.-L., Lu, L.-Q., Xu, A.-W., 2012. One-step hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity. *Nanoscale* 4, 576.
- Wang, T., Wang, H., Xu, P., Zhao, X., Liu, Y., Chao, S., 1998. The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water. *Thin Solid Films* 334, 103–108.
- Wang, X., Liu, Y., Hu, Z., Chen, Y., Liu, W., Zhao, G., 2009. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. *J. Hazard. Mater.* 169, 1061–1067.
- Wang, Y., Huang, Y., Ho, W., Zhang, L., Zou, Z., Lee, S., 2009. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 169, 77–87.
- Wojtoniszak, M., Dolat, D., Morawski, A., Mijowska, E., 2012. Carbon-modified TiO₂ for photocatalysis. *Nanoscale Res. Lett.* 7, article 235.
- Wronski, P., Surmacki, J., Abramczyk, H., Adamus, A., Nowosielska, M., Maniukiewicz, W., Kozanecki, M., Szadkowska-Nicze, M., 2015. Surface, optical and photocatalytic properties of silica-supported TiO₂ treated with electron beam. *Radiat. Phys. Chem.* 109, 40–47.
- Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M., 2012. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem Soc Rev* 41, 782–796.
- Xiong, S.F., Yin, Z.L., Yuan, Z.F., Yan, W. Bin, Yang, W.Y., Liu, J.J., Zhang, F., 2012. Ultrasonics Sonochemistry Dual-frequency (20/40 kHz) ultrasonic assisted photocatalysis for degradation of methylene blue effluent: Synergistic effect and kinetic study. *Ultrason. - Sonochemistry* 19, 756–761.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172–184.

- Yang, N., Liu, Y., Wen, H., Tang, Z., Zhao, H., Li, Y., Wang, D., 2013. Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified TiO₂: From theory to experiment. *ACS Nano* 7, 1504–1512.
- Yang, Y., Luo, L., Xiao, M., Li, H., Pan, X., Jiang, F., 2015. One-step hydrothermal synthesis of surface fluorinated TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for photocatalytic degradation of estrogens. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40, 183–193.
- Yang, Y., Zhang, G., Xu, W., 2012. Facile synthesis and photocatalytic properties of Ag-AgCl-TiO₂/rectorite composite. *J. Colloid Interface Sci.* 376, 217–223.
- Youssef, A., Al-Awadhi, M., Akl, M., 2014. Solid phase extraction and spectrophotometric determination of methylene blue in environmental samples using bentonite and acid activated bentonite from Egypt. *J. Anal. Bioanal. Tech.* 5, 179.
- Yu, F.D., Luo, L., Grevillot, G., 2007. Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith. Experiments and parametric theoretical study. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46, 70–81.
- Yu, J., Shi, L., 2010. One-pot hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of trifluoroacetic acid modified TiO₂ hollow microspheres. *J. Mol. Catal. A Chem.* 326, 8–14.
- Yu, J.G., Zhao, X.H., Yang, H., Chen, X.H., Yang, Q., Yu, L.Y., Jiang, J.H., Chen, X.Q., 2014. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Sci. Total Environ.* 482–483, 241–251.
- Zaccariello, G., Moretti, E., Storaro, L., Riello, P., Canton, P., Gombac, V., Montini, T., Rodriguez-Castellon, E., Benedetti, A., 2014. TiO₂-mesoporous silica nanocomposites: cooperative effect in the photocatalytic degradation of dyes and drugs. *RSC Adv.* 4, 37826–37837.
- Zainal, Z., Hui, L.K., Hussein, M.Z., Taufiq-Yap, Y.H., Abdullah, A.H., Ramli, I., 2005. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. *J. Hazard. Mater.* 125, 113–120.
- Zamostny, P., Belohlav, Z., 2002. Identification of kinetic models of heterogeneously catalyzed reactions. *Appl. Catal. A Gen.* 225, 291–299.
- Zhang, X., Wang, Y., Liu, B., Sang, Y., Liu, H., 2017. Heterostructures construction on

- TiO₂ nanobelts: A powerful tool for building high-performance photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 202, 620–641.
- Zhao, D., Yang, X., Chen, C., Wang, X., 2013. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue on multiwalled carbon nanotubes-TiO₂. *J. Colloid Interface Sci.* 398, 234–239.
- Zhao, L.B., Chen, X., Wang, X., Zhang, Y., Wei, W., Sun, Y., Antonietti, M., Titirici, M.M., 2010. One-step solvothermal synthesis of a carbon@TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis. *Adv. Mater.* 22, 3317–3321.
- Zhao, W., Bai, Z., Ren, A., Guo, B., Wu, C., 2010. Sunlight photocatalytic activity of CdS modified TiO₂ loaded on activated carbon fibers. *Appl. Surf. Sci.* 256, 3493–3498.
- Zheng, P., Li, H.-Y., Wu, F., Bai, B., Guan, W.-S., 2015. Structure-tunable hydrothermal synthesis of composite TiO₂@glucose carbon microspheres (TiO₂@GCs) with enhanced performance in the photocatalytic removal of acid fuchsin (AF). *New J. Chem.* 39, 8787–8796.
- Zhong, J., Chen, F., Zhang, J., 2010. Carbon-Deposited TiO₂: Synthesis , Characterization , and Visible Photocatalytic Performance. *J. Phys. Chem. C* 114, 933–939.
- Zhuang, J., Dai, W., Tian, Q., Li, Z., Xie, L., Wang, J., Liu, P., Shi, X., Wang, D., 2010. Photocatalytic degradation of RhB over TiO₂ bilayer films: Effect of defects and their location. *Langmuir* 26, 9686–9694.

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Radovi objavljeni u naučnim časopisima međunarodnog značaja – M20

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu – M21

Marina Maletić, Marija Vukčević, Ana Kalijadis, Ivona Janković-Častvan, Aleksandra Dapčević, Zoran Laušević, Mila Laušević, Hydrothermal synthesis of TiO₂/carbon composites and their application for removal of organic pollutants, *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.020>, 2016.

Rad u međunarodnom časopisu – M23

Marina Maletić, Marija Vukčević, Ana Kalijadis, Zoran Laušević and Mila Laušević, Photocatalytic Performance of Carbon Monolith/TiO₂ Composite, *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2015 (2015), Article ID 803492, 8 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2015/803492>.

BIOGRAFIJA AUTORA

Marina Maletić je rođena 1985. godine u Užicu. Osnovnu školu „Sveti Sava” u Bajinoj Bašti završila sa odličnim uspehom, kao i srednju „Medicinsku školu” u Užicu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, na Odseku za farmaceutsko inženjerstvo, upisala je školske 2004/2005 godine. Diplomirala je 2011. godine na Katedri za Hemijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom tokom studija 8,35. Diplomski rad pod nazivom „Ispitivanje uticaja sastava membrane mikročestica na brzinu difuzije inkapsulirane aktivne komponente“ odbranila je sa ocenom 10 pod rukovodstvom prof. dr Nevenke Bošković-Vragolović.

U toku osnovnih studija obavila je praksu u firmi „Soteco” koja je zastupnik italijanskog proizvođača farmaceutske opreme IMA (Industria Macchine Automatiche). Tema projekta se bavila proizvodnim karakteristikama opreme primenjene u novootvorenom Galenikinom pogonu za proizvodnju čvrstih formi, kao i karakteristikama samog proizvodnog procesa, validacije i zahtevu da oprema mora da zadovolji ATEX standard (Appareils destinés à être utilisés en ATmosphères Explosibles).

Školske 2011/2012 godine upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, studijski program Hemija pod mentorstvom prof. dr Mile Laušević. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,67.

Od maja 2011. godine Marina Maletić je angažovana na projektu osnovnih istraživanja br. 172007, pod nazivom: „Razvoj i primena metoda i materijala za monitoring novih zagađujućih i toksičnih organskih materija i teških metala”, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Takođe, angažovana je kao saradnik na eksperimentalnim vežbama iz predmeta Analitička hemija na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta (školske 2017/18).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марина Малетић
број индекса 4027/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА КАО
НОСАЧА ТИТАН-ДИОКСИДА ЗА УКЛАЊАЊЕ ОДАБРАНИХ
ОРГАНСКИХ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА ИЗ ВОДЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09.02.2018.

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Марина Малетић
Број индекса 4027/2011
Студијски програм Хемија
Наслов рада Синтеза и карактеризација угљеничних материјала као носача
титан-диоксида за уклањање одабраних органских загађујућих материја из
воде

Ментор Мила Лаушевић

Потписани/а Марина Малетић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 09.02.2018.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА КАО
НОСАЧА ТИТАН-ДИОКСИДА ЗА УКЛАЊАЊЕ ОДАБРАНИХ
ОРГАНСКИХ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА ИЗ ВОДЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 09.02.2018.

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.