

# Primjena nanomaterijala

---

**Budeš, Ana-Marija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:591922>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-09**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Ana-Marija Budeš

Primjena nanomaterijala

(Application of nanomaterials)

Završni rad

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Osijek, 2020.

# SAŽETAK

Nanotehnologija i primjena nanomaterijala nude brojne prednosti u različitim područjima znanosti. Brz napredak nanotehnologije pružio je mogućnost razvoja ambalaža za pakiranje hrane, rješenje dugogodišnjih izazova u prehrambenom sektoru za produženje roka trajanja, smanjenje otpada, procjenu sigurnosti i poboljšanje kvalitete hrane. Nanomaterijali se mogu koristiti za jačanje mehaničke čvrstoće, povećanje plinskih barijera, povećanje otpornosti na vodu i pružiti antimikrobnu i pročišćavajuću aktivnost u ambalaži namirnica. Trenutno je glavni problem cijelog svijeta zagađenje vode, iz nekoliko razloga kao što su neprikladna obrada otpadnih voda, industrijskog otpada, problemi morskog odlaganja i radioaktivni otpadni materijal. Nanofotokatalizatori imaju velik potencijal da vrlo učinkovito tretiraju zagađenu vodu (koja sadrži metalne toksične supstance, različite organske i anorganske nečistoće) zahvaljujući jedinstvenim svojstvima kao što su veća površina, sposobnost djelovanja pri niskim koncentracijama itd. Nanosustavi za dostavu lijekova relativno su nova, ali znanost koja se brzo razvija gdje se nanomaterijali, točnije nanoobjekti koriste kao sredstvo za kontrolirano otpuštanje terapijskih sredstava do određenih ciljanih mjesta.

**KLJUČNE RIJEČI:** primjena nanomaterijala, pakiranje hrane, nanofotokatalizatori, nanosustavi za dostavu lijekova

# ABSTRACT

Nanotechnology and application of nanomaterials offer many advantages in various fields of science. The rapid advancement of nanotechnology has provided opportunities for development of food packaging, addressing long-standing challenges in the food sector to extend shelf-life, reduce waste, assess safety and improve the quality of food. Nanomaterials can be used to reinforce mechanical strength, enhance gas properties, increase water repellency, and provide antimicrobial and scavenging activity to food packaging. Currently, major problem of whole world is water contamination, due to several reasons as inadequate sewage treatment, industrial wastes, marine dumping issues and radioactive waste material. Nanophotocatalysts have huge potential to treat polluted water (containing metal toxin substance, different organic and inorganic impurities) very effectively due to unique properties as greater surface area, ability to work at low concentration etc. Nano delivery systems are a relatively new but rapidly developing science where nanomaterials, rather nano objects are employed to serve as means of deliver therapeutic agents to specific targeted sites in a controlled manner.

**KEY WORDS:** nanomaterial applications, food packaging, nanophotocatalysts, drug delivery nanosystems

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PRIMJENA NANOMATERIJALA U PAKIRANJU HRANE .....	3
2.1. VREMENSKO-TEMPERATURNI INDIKATORI .....	4
2.2. ANTIMIKROBNO AKTIVNO PAKIRANJE .....	5
2.3. AKTIVNO PAKIRANJE SA ČISTAČIMA PLINA .....	8
2.4. PAMETNO PAKIRANJE .....	9
3. PRIMJENA NANOFOTOKATALIZATORA U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA .....	10
3.1. PREDNOSTI I NEDOSTACI PRIMJENE NANOFOTOKATALIZATORA.....	12
4. CILJANA DOSTAVA LIJEKOVA NANOOBJEKTIMA.....	13
4.1. NANOŠENJE TERAPEUTSKIH SUPSTANCI I AKTIVNIH MOLEKULA NA NANOOBJEKT .....	14
4.2. PRIJENOS U BIOLOŠKOM OKRUŽENJU .....	15
4.3. ULAZAK U STANICU I OTPUŠTANJE LIJEKA.....	17
5. ZAKLJUČAK .....	18
6. LITERATURA.....	19

# 1. UVOD

Pojam nanotehnologije podrazumijeva sposobnost stvaranja i primjene materijala, naprava i sustava čije su čestice dimenzija u približnom rasponu od 1 do 100 nm. Na nanorazini materijali imaju drugačija svojstva za razliku od makročestica od istog materijala. Kontroliranom manipulacijom, mjerenjem, preciznim postavljanjem, modifikacijom i proizvodnjom materijala na nanorazini moguće je iskoristiti njihova svojstva i funkcije radi stvaranja novih materijala i sustava s jedinstvenim svojstvima i funkcijama. Nanomaterijali su statički objekti koji imaju jednu ili više dimenzija na nanorazini, čija su nova fundamentalna svojstva posljedica njihove nanoveličine. Cilj nanotehnologije jest stvaranje novih proizvoda i tehnologija koje će unaprijediti život ljudi u različitim područjima, poput zaštite okoliša, zdravstva, energetike, elektronike, tehnologije materijala, prehrambene industrije itd [1]. Brz napredak nanotehnologije pružio je mogućnost razvoja novih ambalaža za pakiranje hrane, rješenje dugogodišnjih izazova u sektoru hrane za produženje roka trajanja, smanjenje otpada, procjenu sigurnosti i poboljšanje kvalitete hrane. Nanomaterijali u pakiranju hrane koriste se za poboljšanje mehaničkih svojstava, apsorpciju kisika i etilena, povećanje otpornosti na vodu i pružaju antimikrobno djelovanje [2]. Nanomaterijali se koriste za poboljšavanje ambalaže pružajući dodatnu funkcionalnost poput UV zaštite, spriječavanja oksidacije itd. Također se mogu koristiti kao generator signala i senzorski element u pametnom pakiranju, na primjer kao pokazatelj svježine namirnica u pakiranju [3]. Trenutno je glavni problem cijelog svijeta zagađenje vode, iz nekoliko razloga kao što su neprikladna obrada otpadnih voda, problemi morskog odlaganja, radioaktivni otpadni materijal itd. Nanotehnologija pruža potencijalno rješenje za pročišćavanje vode s malim troškovima, visokom djelotvornošću u uklanjanju zagađivača i mogućnošću ponovne upotrebe. Nanofotokatalizatori se općenito koriste u pročišćavanju otpadnih voda, zbog većeg omjera površine i oblika pomažu u povećanju reaktivnosti katalizatora [4]. Pokazalo se da nanofotokatalizatori mogu poboljšati oksidacijsku sposobnost uslijed učinkovite proizvodnje oksidirajućih vrsta na površini materijala, što pomaže u učinkovitoj razgradnji onečišćujućih tvari u otpadnim vodama [5]. Poboljšanje učinkovitosti lijekova od velikog je značaja za daljnji razvoj inovativnih pristupa u liječenju različitih tumorskih i infektivnih bolesti.

Razvojem novih “pametnih” lijekova za ciljanu terapiju, kako bi lijek bio isporučen samo na bolesno mjesto u organizmu, doći će do značajnijih pomaka u liječenju. Značajna istraživanja

provode se u području ciljane dostave lijekova za karcinome. Konvencionalni kemoterapeutici zbog neselektivnosti dostave samo u oboljelo tkivo i vrlo visoke toksičnosti uzrokuju brojne neželjene učinke. Poboljšanje učinkovitosti terapeutika moguće je uklanjanjem tih nedostataka uz pomoć nanoobjekata. Ciljana dostava lijekova područje je koje uključuje istraživanje nanošenja terapijskih supstanci i aktivnih molekula na nanoobjekt te stabilnost takvih sustava, transport u biološkom okruženju te ulazak u stanicu i otpuštanje lijeka [1].

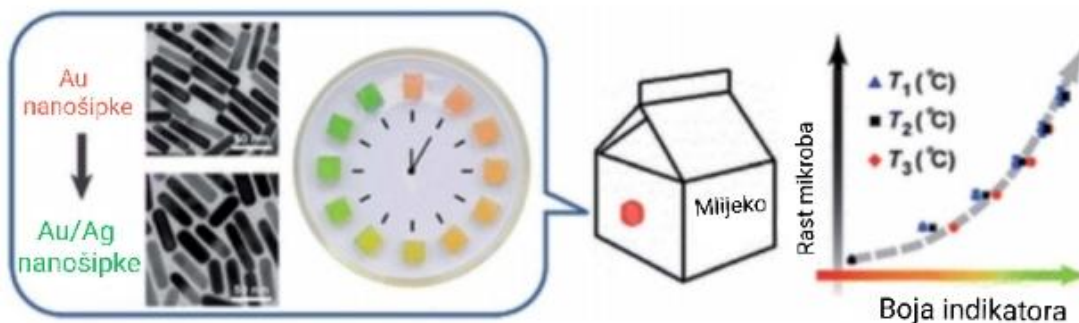
## 2. PRIMJENA NANOMATERIJALA U PAKIRANJU HRANE

Godišnje, oko trećine hrane širom svijeta (1.3 milijarde tona) se gubi zbog kvarenja. Zagađenje i kvarljivost hrane utječe na zdravlje ljudi, povećavaju se troškovi medicinske skrbi i imaju velik utjecaj na gospodarstvo [6]. Potrebna je nova tehnologija kako bi se smanjio otpad i povećala sigurnost hrane. To uključuje strategije za praćenje kvalitete u stvarnom vremenu i razvoj aktivnih i funkcionalnih materijala za povećanje roka trajanja proizvoda u ambalaži. Uobičajeni materijali za pakiranje izrađeni su od neaktivnih materijala koji sprječavaju prodiranje vlage i kisika, prvenstveno od nerazgrađive plastike poput polietilena i polietilentereftalata. Razvojem novih materijala postoji mogućnost kreiranja aktivnog pakiranja koje produžava rok trajanja i poboljšava sigurnost [2]. Aktivno pakiranje uključuje sredstva za čišćenje kisika kako bi se smanjila oksidacija masti [7], apsorbere vlage kako bi se smanjio rast mikroba [8], etilenske čistače kako bi se usporilo zrenje plodova voća i povrća [9] i emitere ugljikova dioksida kako bi se spriječilo kvarenje mikrobnim djelovanjem [10]. Aktivno pakiranje također može uključivati i emitirajuće vrećice ili prevlake koji oslobađaju antimikrobna sredstva, antioksidanse, arome i konzervanse za održavanje ili poboljšanje kvalitete hrane. Pored dodavanja funkcionalnih svojstava u tijeku je i razvoj pametnog pakiranja koje bi, osim konzerviranja hrane, nadziralo hranu i komuniciralo s dobavljačima ili potrošačima o kakvoći pakirane hrane na bilo kojem mjestu opskrbnog lanca ili o roku trajanja. Pametno pakiranje uključuje senzore, pokazatelje i nosače podataka, koji sadrže i daju informacije o karakteristikama i kvaliteti pakiranog proizvoda [11]. Nanomaterijali se koriste za poboljšavanje ambalaže pružajući dodatnu funkcionalnost poput antimikrobne aktivnosti, UV zaštite, sprječavanja oksidacije itd. Također se mogu koristiti kao generator signala i senzorski element u pametnom pakiranju, na primjer kao pokazatelj svježine namirnica u pakiranju [3].



## 2.1. VREMENSKO-TEMPERATURNI INDIKATORI

Najčešći komercijalno dostupni pokazatelji su vremensko-temperaturni indikatori koji bilježe toplinsku povijest prehrambenih proizvoda tijekom cijelog opskrbnog lanca [12]. Uređaj pruža vizualni signal (npr. nepovratnu promjenu boje) koji ukazuje na promjene u uvjetima skladištenja proizvoda (vrijeme i temperatura). Funkcionalni principi ovih sonde oslanjaju se na kemijske reakcije poput polimerizacije potaknute toplinom, pH, svjetlom i fotokromnim induciranim reakcijama [13], ili fizikalne promjene koje mijenjaju difuziju obojenih materijala unutar porozne matrice [14], ili se mijenjaju zbog rezonancije plazmona metalnih nanočestica [15]. Zhang, Chao i sur. (2013.) kreirali su plazmonijski vremensko-temperaturni indikator za dokumentiranje temperaturne povijesti koji ukazuje na proces kvarenja proizvoda, koristeći se kinetički programabilnim plazmonskim nanoklasterima srebra na nanočesticama zlata. Princip rada zasnovan je na procjeni brzine rasta bakterija kao funkcije temperature, kvantificirane mjerenjem promjena u kronokromnom ponašanju tijekom heteroepitaksijalnog rasta srebra na nanošipkama zlata. Rast srebra na nanošipkama zlata uzrokuje crveni pomak kvarenja s istodobnom promjenom boje iz crvene u zelenu koja je u korelaciji s veličinom rasta mikroba. Koloidna otopina očvrstnuta je agarom kako bi se dobila kemijska oznaka poput indikatora (Slika 1.) [15].



SLIKA 1. Vremensko-temperaturni indikator temeljen na povećanju srebra na nanošipkama zlata čija je promjena boje povezana s rastom mikroba kojim upravljaju temperatura i vrijeme [15].

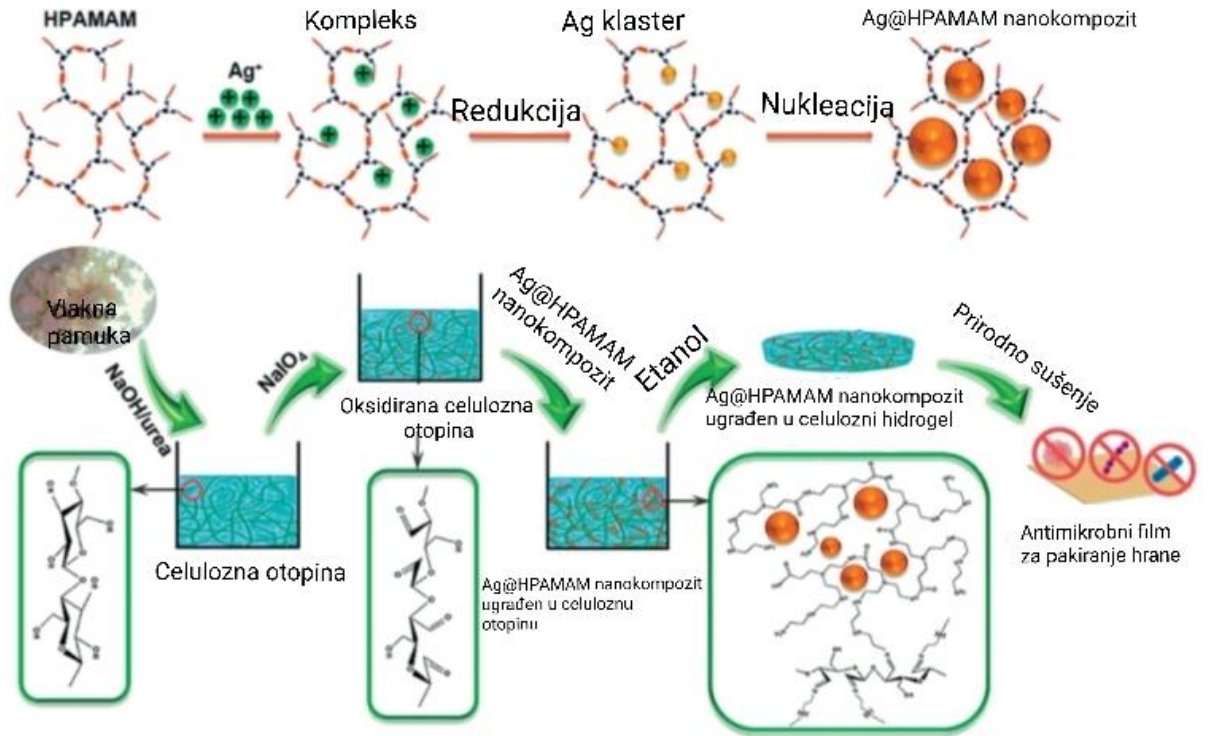
Na slici 1 vidljiv je vremensko-temperaturni indikator čija promjena boje iz crvene u zelenu upućuje na rast mikroba u pakiranju hrane. Ilustracija sata prikazuje nanošipke Au/Ag raspoređene u Petrijevoj zdjelici što ukazuje na promjenu boje s vremenom [15].

Wang, Yi-Cheng i sur. (2015.) izvijestili su o kemijskom vremensko-temperaturnom indikatoru koji koristi sferne nanočestice zlata pripremljene redukcijom tetrakloroaurata u želatini. Utvrđeno je da je indikator promijenio boju iz ružičaste u crvenu unutar 90 dana od skladištenja i da je ta promjena uzrokovana promjenom temperature [16].

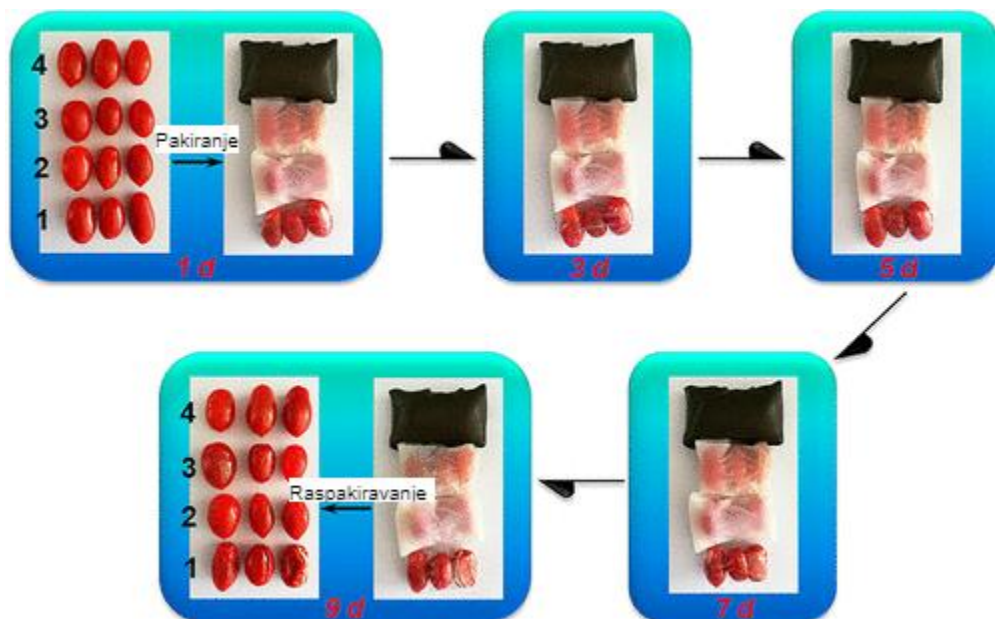
## 2.2. ANTIMIKROBNO AKTIVNO PAKIRANJE

Antimikrobna ambalaža razvijena je s ciljem da se sačuvaju prehrambeni proizvodi i produlji rok trajanja inhibiranjem rasta mikroba. To se postiže ugradnjom aktivnog sredstva ili taloženjem premaznog sloja na/u ambalažni materijal [17]. Aktivna sredstva uključuju organske kiseline, enzime, bakteriocine, fungicide, polimere (npr. kitozan) i prirodne ekstrakte. Antimikrobni nanomaterijali poput srebrnih nanočestica privukli su značajnu pozornost za ovu posebnu vrstu ambalaže zbog njihovog poznatog antimikrobnog djelovanja.

Proizveden je antimikrobni biorazgradivi film temeljen na srebrnim nanočesticama s manje od 10% ispiranja srebrnih nanočestica s ambalaže na hranu što je važno zbog njihove toksičnosti. Film je pripremljen korištenjem hiperrazgranatog poliamid-amina (HPAMAM) kao predloška, reducirajućeg sredstva i stabilizatora za sintezu i spriječavanje ispiranja srebrnih nanočestica. Oksidirani celulozni film nastao je otapanjem pamuka u otopini NaOH/uree nakon čega je uslijedila oksidacija hidroksilnih skupina na C-2 i C-3 ostataka glukoze u aldehidne skupine natrijevim perjodatom, NaIO<sub>4</sub>. Nanokompozit je zatim ugrađen u oksidirani celulozni film putem stvaranja amino-aldehidne veze i ostavljen je da se osuši (Slika 2). Film je pokazao učinkovito antimikrobno djelovanje prema *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* i produljeni rok trajanja kada se koristio za pakiranje cherry rajčica (Slika 3). Potrebno je testirati namirnice i njihovo ponašanje u prisustvu srebrnih nanočestica prije primjene u velikim pakiranjima [18].



SLIKA 2. Shematski prikaz mehanizma sinteze antimikrobnog biorazgradivog filma temeljenog na srebovim nanočesticama [18].



SLIKA 3. Prikaz različitih pakiranja cherry rajčica i njihova učinkovitost tijekom devetodnevno skladištenja [18].

Na slici 3 prikazane su cherry rajčice tijekom devetodnevnog skladištenja u kontroliranim uvjetima, pri 25 °C i 75% relativne vlažnosti. Rajčice su omotane komercijalnim polietilenskim filmom (1), celuloznim filmom (2), oksidiranim celuloznim filmom (3) i oksidiranim celuloznim filmom u koji je ugrađen nanokompozit (4). Oksidirani celulozni film u koji je ugrađen nanokompozit pokazao se kao najučinkovitiji u produljenju roka trajanja kada se koristio za pakiranje cherry rajčica [18].

Celulozna nanovlakna korištena su kao emulgatori za sojino ulje kako bi razvili antimikrobni kompozitni film. Film je pokazao fleksibilnost, optičku transparentnost, toplinsku stabilnost i biorazgradiva svojstva. Prehrambeni spoj kurkumin inkapsuliran je u nanokompozit za dobivanje filma s antioksidacijskim svojstvima i antibakterijskim djelovanjem protiv *E. coli* [19].

Antimikrobna prevlaka za meso razvijena je na osnovu kitozana niske i srednje molekulske težine integriranog s komercijalno dostupnim organskim kiselinama nanoveličina (benzojeva i sorbinska kiselina) [20]. Prevlake s organskim kiselinama pokazale su značajno povećanje antimikrobne aktivnosti u odnosu na druge kiseline koji nisu u nano veličinama.

Nanokompozitni film  $\text{TiO}_2$  nano-prah ugrađen u kitozan pokazao je poboljšana mehanička svojstva i značajno povećanje antimikrobne aktivnosti protiv *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* i *Aspergillus niger* [21].



SLIKA 4. Prikaz različitih pakiranja crvenog grožđa i njihova učinkovitost tijekom šestodnevnog skladištenja [21].

Na slici 4 prikazano je crveno grožđe koje je bilo skladišteno šest dana na 37°C u različitim pakiranjima. Crveno grožđe je omotano plastičnim omotom (a), kitozanskim filmom (b) i nanokompozitnim filmom kitozan-TiO<sub>2</sub> (c). Nanokompozitni film kitozan-TiO<sub>2</sub> pokazao se kao najučinkovitiji u produljenju roka trajanja kada se koristio za pakiranje crvenog grožđa [21].

### 2.3. AKTIVNO PAKIRANJE SA ČISTAČIMA PLINA

Razvoj čistača plina i materijala koji apsorbiraju plin važan je za kreiranje ambalaže koja pruža produženi rok trajanja, održava kvalitetu i svježinu prehrambenih proizvoda i doprinosi smanjenju otpadne hrane. Istraživanja se provode kako bi se razvila sredstva za adsorpciju etilena i kisika koji prodiru u ambalažu što vrlo često rezultira razgradnjom i kvarenjem proizvoda. Brojno voće i povrće emitira etilen. Kada se etilen otpušta u prekomjernim količinama povećava se stopa zrenja i propadanja proizvoda i na taj način smanjuje se rok trajanja proizvoda. Ambalaže koje sadrže sredstva za uklanjanje etilena koriste se za ograničavanje brzine nakupljanja etilena i održavanje svježine proizvoda [22].

Fotokatalitička oksidacija etilena može se postići fotokatalitičkim materijalima poput TiO<sub>2</sub>, koji mogu stvoriti reaktivne kisikove vrste nakon UV iluminacije, što rezultira vrstama koje mogu oksidirati etilen [23]. Fotokatalizatori na nano razini pokazuju pojačanu fotokatalitičku aktivnost i mogu se ugraditi u uobičajenu plastiku ili biorazgradivi ambalažni materijal. Kitozanski film koji sadrži nanočestice TiO<sub>2</sub> pokazao je aktivnost za uklanjanje etilena i antimikrobno djelovanje. Film je sadržavao homogeno dispergirane nanočestice TiO<sub>2</sub> s poboljšanim mehaničkim svojstvima, koja su posljedica stvaranja vodikovih veza između O-Ti-O i kitozana. Nanovlakna poliakrilonitrila i TiO<sub>2</sub> pripravljena su elektrospinovanjem poliakrilonitrila i taloženjem TiO<sub>2</sub> [24]. Nanovlakna su pokazala fotokatalitičku razgradnju etilena UV zračenjem niskog intenziteta. Kao primjer primjene, vlakna su ugrađena u polipropilenski film, a film je korišten za prekrivanje rajčice tijekom skladištenja. Rezultati su pokazali efikasniju razgradnju etilena i sporije omekšavanje voća u odnosu na polipropilenski film u koji nisu ugrađena vlakna [25].

Kisik prsutan u ambalaži zbog propusnosti ili neuspjeha u procesu pakiranja može razgraditi hranu brзом oksidacijom masti ili vitamina prisutnih u hrani što rezultira rastom

mikroorganizama. Dodatak čistača kisika za uklanjanje kisika i stvaranje okruženja bez kisika uobičajena je praksa za smanjivanje kvarenja i produljenje roka trajanja proizvoda [26]. Polipropilenski nanokompoziti koji sadrže nanočestice željeza ugrađene u polimerne filmove pokazuju bolju učinkovitost smanjenja kisika i propusnosti vodene pare, pokazujući 77% porast u kapacitetu čišćenja, u odnosu na one nanokompozite koji imaju ugrađene mikročestice željeza [27].

## 2.4. PAMETNO PAKIRANJE

Daljnje proširenje aktivnog pakiranja je dodati mu mogućnost pružanja podataka o stanju svježine hrane odnosno razviti takozvano pametno pakiranje. To se može postići sensorima ili pametnim etiketama koji mogu mjeriti promjene u uvjetima okoline unutar ambalaže. Kvarenje mesa i morskih plodova moglo bi promijeniti pH unutar pakiranja zbog emisije hlapljivih organskih amina, biogenih amina i rasta mikroba. Zrenjem voća izlučuje se prekomjerna količina etilena [28]. Ove parametre moguće je koristiti kao markere razgradnje za procjenu promjena u kvaliteti i svježini pakirane hrane. Okruženje unutar ambalaže može se nadzirati mjerenjem kisika ili ugljikovog dioksida, rastom mikroba ili povećanjem vlage, čija bi promjena upućivala na promjenu svježine namirnica odnosno na kvarljivost proizvoda. Većina trenutno razvijenih senzora i etiketa temelji se na organskim bojama dizajniranim za mjerenje promjena u pH. Amonijev molibdat adsorbiran je u nanoporama zeolita za pripravu tableta zeolit-molibdata koje se koriste za čišćenje i mjerenje etilena u pakiranjima avokada [29]. Tableta mijenja boju iz žute u plavu u roku od deset dana skladištenja zbog redukcije Mo (VI) u Mo(V) [30].

### 3. PRIMJENA NANOFOTOKATALIZATORA U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA

Riječ “fotokataliza” dolazi od dviju riječi grčkog podrijetla “foto” i “kataliza” što bi značilo raspadanje spojeva u prisutnosti svjetla. Budući da ne postoji sporazumna jednoglasna definicija fotokatalize, ona se može definirati kao postupak aktivacije ili stimulacije tvari upotrebom svjetlosti [31]. Fotokatalizator mijenja brzinu reakcije bez ikakvog učešća u procesu kemijske transformacije. Ključna razlika između toplinskog katalizatora i fotokatalizatora je ta što se toplinski katalizator aktivira toplinom dok se fotokatalizator aktivira pomoću fotona svjetlosne energije [32]. Nanofotokatalizatori se općenito koriste u pročišćavanju otpadnih voda, zbog većeg omjera površine i oblika pomažu u povećanju reaktivnosti katalizatora [4]. Materijali bazirani na nano veličinama pokazuju različito djelovanje u usporedbi s drugim materijalima zbog svojih različitih kvantnih učinaka i površinskih svojstava. Specifična svojstva nanomaterijala pomažu u povećanju električne, mehaničke i magnetske kemijske reaktivnosti te optičkih svojstava materijala [33]. Pokazalo se da nanofotokatalizatori mogu povećati oksidacijsku sposobnost uslijed učinkovite proizvodnje oksidirajućih vrsta na površini materijala, što pomaže u učinkovitoj razgradnji onečišćujućih tvari u otpadnim vodama [5]. Nanocjevčice na bazi  $\text{TiO}_2$  mogu se učinkovito koristiti u uklanjanju zagađivača (organski zagađivači poput azo boja, kongo crveno, zagađivača na bazi aromatskih fenola, toluena, diklorfenola, triklorbenzena, kloriranog etena itd.) iz otpadnih voda [34]. Najčešći i najznačajniji nanofotokatalizatori oksida metala su  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , itd [35]. Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) izvrstan je fotokatalizator zbog nekoliko razloga, niske cijene, netoksičnosti, kemijske stabilnosti i njegove lake dostupnosti na Zemlji. Titanijev dioksid nalazi se u trima prirodnim stanjima, anatasu, rutilu i brukitu. Do sada se anatas smatrao dobrim nanofotokatalizatorom [36]. Obuhvat ovog stanja je 3,2 eV i može apsorbirati ultraljubičasto svjetlo (ispod 387 nm) [37]. Ostali fotokatalizatori poput  $\text{ZnO}$  proizvedeni su da uklone nečistoće u otpadnim vodama i pokazuju sposobnost ponovne upotrebe [38]. Željezni nanomaterijali imaju feromagnetsku sposobnost koja im omogućava obnavljanje i ponovnu upotrebu [39].

Istraživanja su usmjerena na metalne okside kako bi povećali fotokatalitičko djelovanje pod zračenjem vidljive svjetlosti modificirajući ih s ostalim materijalima kao što su metali ili metalni ioni [40], materijali na bazi ugljika, senzibilizatori boje [41] i mnogi drugi, ali još uvijek postoje potrebe za modifikacijama nanofotokatalizatora.

Proces nanofotokatalize moguć je u dva stanja, heterogenom ili homogenom. Najintenzivnije proučavano stanje u novije vrijeme je heterogena nanofotokataliza zbog širokog opsega u dekontaminaciji vode i primjenama vezanim za okoliš. Heterogena fotokataliza podrazumijeva prethodno razvijanje sučelja između tekućine (i reaktanata i produkata reakcije) i čvrstog fotokatalizatora (poput metala ili poluvodiča) [42]. Općenito riječ "heterogena fotokataliza" uglavnom se koristi za poluvodičke fotokatalizatore koji se temelje na svjetlu i u interakciji su s plinovitom ili tekućom fazom [43]. Primjena heterogene fotokatalize ovisi o reaktoru temeljenom na unaprijed razvijenom dizajnu s poboljšanom učinkovitošću [44]. Glavni zadatak dizajniranja reaktora je učinkovito osvjetljavanje nanokatalizatora i optimizacija masovnog prijenosa, posebno u slučaju tekuće faze. Prijenos fotona može se poboljšati pomoću svjetlosnih dioda i optičkih vlakana, ali produktivnost još uvijek izostaje. Istraživanja su usmjerena prema razvoju solarnih fotoreaktora [45]. Pozitivna uloga nanofotokatalizatora dokazana je u istraživačkom laboratoriju za čišćenje zraka i pročišćavanje vode. Na komercijalnoj razini to još uvijek nije savršen način za smanjenje problema. Nedostatak opsežne komercijalne primjene uzrokovan je nepostojanjem učinkovitih fotoreaktorskih konfiguracija i nižom fotokatalitičkom kompetencijom fotokatalizatora. Unatoč svemu, heterogeni nanofotokatalizatori obećavaju fascinantne prednosti poput upotrebe jeftinih kemikalija, djelotvornosti čak i pri nižim koncentracijama, kemijske stabilnosti (npr.  $\text{TiO}_2$  stabilan u vodenom mediju) [46].



### 3.1. PREDNOSTI I NEDOSTACI PRIMJENE NANOFOTOKATALIZATORA

Nanofotokataliza ima ključnu ulogu u procesu mineralizacije opasnih organskih tvari pri 25 °C, i pokazala se učinkovitom i djelotvornom metodom u procesu detoksikacije vode uz pomoć nanofotokatalizatora [47]. Većina nanofotokatalizatora pokazuje neke prednosti poput manje toksičnosti, manje cijene, imaju kemijski stabilna, lako dostupna i izvrsna fotoaktivna svojstva [48]. Među njima je i  $\text{TiO}_2$  koji ima dobru fotostabilnost, ali mnogi nanofotokatalizatori, kao što su cinkov oksid, metalno sulfidni materijali, materijali od bakra itd., pokazuju relativno nisku kemijsku stabilnost zbog fotokorozije [49]. U prisutnosti svjetla oni se oksidiraju ili reduciraju ovisno o materijalima, a njihova oksidacijska stanja se mijenjaju stvaranjem rupa ili elektrona što dovodi do raspadanja fotokatalizatora i smanjuje njihovu učinkovitost. Dakle postoji snažna potreba za sintetiziranjem nanokompozita kako bi se postigli stabilni fotokatalizatori dugotrajnog djelovanja.

Glavna prednost nano veličine je u učinku kvantne veličine koji pojačava propusnost energije i smanjuje veličinu čestica [50]. Proces fotodegradacije također ima nekoliko prednosti kao što su niska cijena, ponovna upotreba i općenito potpuna degradacija. Primjena nanofotokatalizatora nailazi na probleme kao što su toksičnost i obnavljanje katalizatora iz smjese. Ova vrsta problema ograničava opseg primjene nanofotokatalizatora na višoj razini. Istraživanja su sada usmjerena na druge nanokompozite od različitih materijala koji mogu umanjiti toksičnost tijekom upotrebe u procesu obrade vode. Cilj istraživanja je sintetizirati nove fotokatalizatore koji mogu djelovati u vidljivim rasponima za održivi rezultat i unaprijediti fotokatalizator različitim materijalima kao što su grafen i njegovi derivati kako bi se smanjio učinak toksičnosti. Kako bi se nadvladao postupak oporavka katalizatora mogao bi se upotrijebiti jedan značajan pristup koristeći se magnetskim nanofotokatalizatorima u pročišćavanju otpadnih voda. Kada se koriste magnetski nanofotokatalizatori, obnavljanje katalizatora može se postići vanjskim magnetnim poljem, postižu se mnogobrojnija obnavljanja nanofotokatalizatora i postižu učinkovitije i prirodnije reakcije u procesu dekontaminacije vode [51].

## 4. CILJANA DOSTAVA LIJEKOVA NANOOBJEKTIMA

Poboljšanje učinkovitosti lijekova od velikog je značaja za daljnji razvoj inovativnih pristupa u liječenju različitih tumorskih i infektivnih bolesti. Primjerice, količina antibiotika koja se koristi u terapiji znatno je viša od one potrebne za stvarno uništenje patogena. Razvojem novih “pametnih” lijekova za ciljanu terapiju, kako bi lijek bio isporučen samo na bolesno mjesto u organizmu, doći će do značajnijih pomaka u liječenju. U inovativnim pristupima uz brojne nanoobjekte (polimerne micelle i dendrimere, nanočestice metalnih oksida, magnetske čestice) koji se istražuju za dostavu terapeutika na ciljano mjesto, važnu ulogu kao nosači aktivnih terapijskih supstanci imaju kvantne točke, nanočestice zlata i ugljikove nanočestice. Značajna istraživanja provode se u području ciljane dostave lijekova za karcinome. Liječenje konvencionlnim kemoterapeutikima ograničeno je njihovom slabom topljivošću i nemogućnošću ulaska u stanice karcinoma. Zbog neselektivnosti dostave samo u oboljeno tkivo i vrlo visoke toksičnosti uzrokuju brojne neželjene učinke. Poboljšanje učinkovitosti terapeutika moguće je uklanjanjem tih nedostataka uz pomoć nanoobjekata. Primjerice, *in vivo* istraživanja injektiranja kemoterapeutika doksorubicina vezanog na ugljikove nanocjevčice pokazala su da je učinkovitost terapeutika znatno veća nego kad se unese samo kemoterapeutik [1].

Osim što imaju ulogu nosača konvencionalnih kemoterapeutika, dokazano je da nanoobjekti imaju potencijal za fotodinamičko liječenje karcinoma. Takav pristup liječenju karcinoma zasniva se na lokalnom nakupljanju molekula citotoksičnog singletnoga kisika i drugih reaktivnih intermedijera kisika procesima fotoaktivacije netoksičnih fotoaktivnih tvari (fotosenzitizatora) u stanicama tumorskog tkiva. Fotosenzitizatori adsorbiraju svjetlo na određenim valnim duljinama, a adsorbirana energija koristi se za ekscitaciju otopljenog kisika u singletni kisik, koji je najniži oblik ekscitiranog kisika u kojem su svi spinovi elektrona spareni. Singletni kisik reagira sa staničnim biomolekulama i organelama te na taj način uzrokuje oksidaciju i smrt tumorskih stanica. Veliki nedostatak fotoaktivnih tvari je njihov hidrofobni karakter. Izvrsni nosači za fotosenzitizatore su nanoobjekti zbog veličine čestica, mogućnosti modifikacije za primjenu u biološkom okruženju i sposobnosti ulaska u tumorske stanice.

Istraživanja koja se provode u području fotodinamičkog liječenja primjenom kvantnih točkica, metalnih nanočestica i ugljikovih nanocjevčica pokazuju velik potencijal u takvom pristupu liječenju tumorskih stanica [1].

Ciljana dostava lijekova područje je koje uključuje istraživanje:

- a) nanošenja terapijskih supstanci i aktivnih molekula na nanoobjekt te stabilnost takvih sustava
- b) transporta u biološkom okruženju
- c) ulaska u stanicu i otpuštanja lijeka [1].

#### 4.1. NANOŠENJE TERAPIJSKIH SUPSTANCI I AKTIVNIH MOLEKULA NA NANOOBJEKT

Mehanizam djelovanja “pametnih” lijekova izuzetno je kompleksan proces. Važnu ulogu ima velika površina nanoobjekata i mogućnost njihove modifikacije različitim molekulama koje ciljano omogućavaju manipulaciju svojstvima i strukturama nanoobjekata. Na površinu nanoobjekata vežu se molekule terapijika, neophodna je i modifikacija površine određenim vrstama molekula kako bi se spriječilo prepoznavanje nanoobjekata kao stranog tijela u organizmu. Modifikacijom površine proteinima koji prepoznaju bolesne stanice povećava se učinkovitost ciljane dostave terapijika. Modifikacija površine neophodna je za učinkovitost nosača lijekova i ima nekoliko važnih uloga: omogućava vezanje terapijika i tvari koje povećavaju učinak ciljane dostave lijeka, sprječava prepoznavanje nanoobjekata kao stranih tijela u organizmu, povećava stabilnost nanoobjekata i sprječava njihovu agregaciju te smanjuje mogući toksični učinak u organizmu [1].

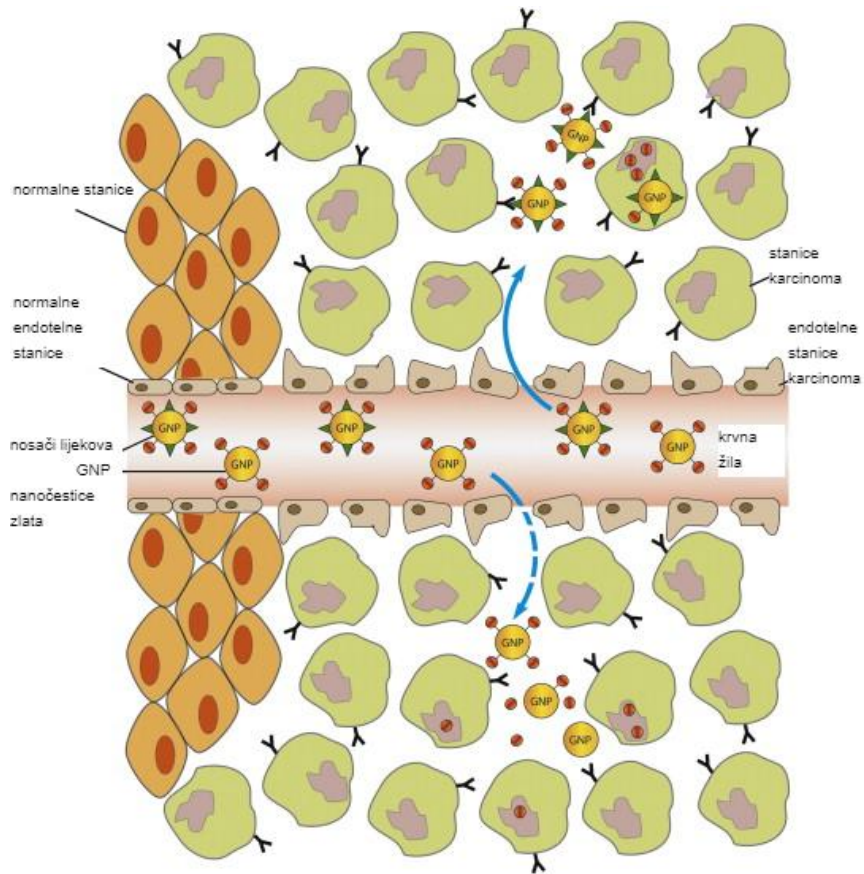
Terapeutik na površinu nanoobjekata može biti vezan kovalentnim ili nekovalentnim pristupima. Oba pristupa podrazumijevaju optimizaciju količine i načina vezanja terapijika na površini nanoobjekata. Velika specifična površina nanoobjekata omogućava vezanje relativno velike količine terapijika, ovu stavku potrebno je vrlo oprezno optimizirati budući da može imati znatan učinak na dinamiku otpuštanja lijeka u bolesnome tkivu.

Uspješnost nanošenja terapeutika na površinu nanoobjekta ovisi o stabilnosti nastalog kompleksa nanočestica-terapeutik odnosno o topljivosti kompleksa u biološkom okruženju. Netopljivost kompleksa za posljedicu ima agregaciju nanoobjekata što u potpunosti poništava terapijski učinak [1].

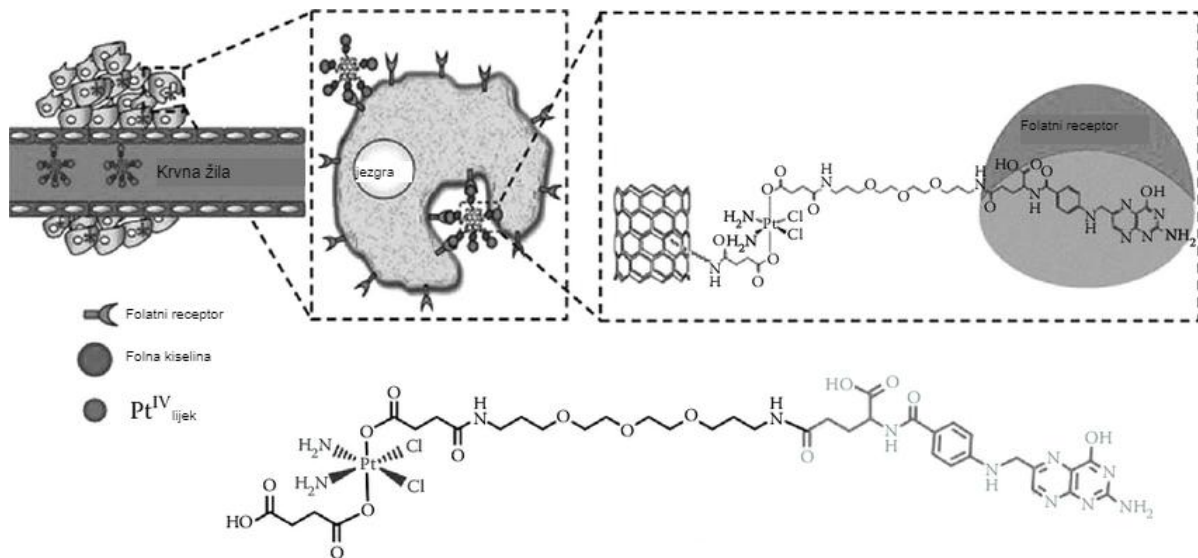
## 4.2. PRIJENOS U BIOLOŠKOM OKRUŽENJU

Ciljana dostava lijeka u organizmima uključuje prijenos nanoobjekata putem krvožilnog sustava i izlazak iz krvnih žila odnosno ulazak u bolesna tkiva. Vrijeme cirkuliranja nanoobjekata kroz krvožilni sustav regulirano je biološkim filtrima (limfnim čvorovima, bubrezima i jetrom), koji za filtriranje stranih tijela u organizmu koriste stanice imunološkog sustava (makrofage) i selektivne kriterije veličine. Na raspodjelu nanoobjekata u živim organizmima utječu čak i male promjene u svojstvima nanoobjekata. Na nanoobjekt unutar krvožilnog sustava mogu se vezati krvni proteini koji tretiraju nanočestice kao strana tijela i kao posljedica toga bivaju izbačene iz organizma procesima fagocitoze, slično kao i bakterije. Na nanoobjekt vežu se molekule kao što su heparin, polisaharidi ili hidrofilne makromolekule koje sprječavaju vezanje krvnih proteina na površinu nanoobjekta. Najuspješnija modifikacija površine nanoobjekta je modifikacija polietilenglikolom na koji se onda kovalentno ili nekovalentno vežu molekule terapeutika [1].

Dva su načina ciljane dostave lijekova u organizam, pasivni i aktivni (Slika 5). Pasivna dostava lijeka na bolesno mjesto uključuje poboljšanu propusnost i učinak zadržavanja u bolesnim stanicama koji se temelje na anatomskim razlikama zdravog i bolesnog tkiva. Ulazak terapeutika u bolesno tkivo omogućavaju krvne žile tumorskog tkiva koje su propusne za male objekte. Bolesno tkivo akumulira lijek u ovisnosti o fizikalno-kemijskim čimbenicima (npr. veličini, hidrodinamičkom volumenu ili molekulskoj masi). Aktivna dostava lijeka na bolesno mjesto u organizmu, uz nosač lijeka i terapeutik uključuje specifične aktivne molekule koje imaju sposobnost prepoznavanja i vezanja na biomarkere koji se nalaze na stanicama karcinoma. Primjerice, modifikacijom ugljikovih nanocjevčica višefunkcionalnim molekulama koje sadrže i terapeutik i folnu kiselinu moguće je prepoznati folatne receptore koji se izlučuju na stanicama velikog broja karcinoma i na taj način ostvariti ciljanu učinkovitu dostavu lijeka (Slika 6) [1].



SLIKA 5. Shematski prikaz dostave lijekova aktivnim i pasivnim mehanizmom [1].



SLIKA 6. Ciljana dostava lijeka aktivnim mehanizmom uz korištenje folatnih receptora [1].

### 4.3. ULAZAK U STANICU I OTPUŠTANJE LIJEKA

Velik utjecaj na ulazak u stanice oboljelog tkiva imaju naboj, veličina i površinska modifikacija nanoobjekata. Potrebno je razumjeti međudjelovanja stanice i nanoobjekata kompleksnih struktura kako bi se kreirao učinkoviti sustav za ciljanu dostavu terapeutika. Općenito, pozitivno nabijene čestice uspostavljaju privlačna međudjelovanja te kroz staničnu membranu mogu prodrijeti u stanice, dok se negativno nabijene ili neutralne čestice odbijaju od stanične membrane. Ciljano modificirani nanoobjekti mogu ući unutar stanice i procesima endocitoze, kojim stanice uobičajeno unose proteine, polinukleotide i polisaharide. Ugljikove nanocjevčice zahvaljujući obliku mogu ući u stanicu pasivnim putem, poput igle, a da pritom ne uzrokuju smrt stanice [1].

Kontrolirano otpuštanje lijeka ovisi o načinu na koji su aktivne supstance vezane za nanoobjekt, kao i o načinu modifikacije. Različite promjene u okruženju stanice (pH, polarnost, unutarstanične biomolekule) mogu potaknuti otpuštanje terapeutika s nanoobjekta, što ovisi o modifikaciji na površini nanočestica. Ciljano otpuštanje lijeka zbog promjene pH u oboljelom tkivu može se postići korištenjem dvofunkcionalnih linkera koji su osjetljivi na pH [1].

## 5. ZAKLJUČAK

Razvoj nanotehnologije i primjena nanomaterijala će unaprijediti život ljudi u različitim područjima poput zaštite okoliša, zdravstva, energetike, elektronike, tehnologije materijala, prehrambene industrije itd.

Iako su mnoga istraživanja pokazala dobrobiti korištenja nanomaterijala za održavanje kvalitete i svježine prehrambenih proizvoda, studije njihove toksičnosti, transporta i degradacije su u nastanku. Kako bi se njihov puni potencijal mogao ostvariti potrebno je provesti temeljnu analizu životnog ciklusa nanomaterijala u hrani i okolišu. Nužno je ulagati u istraživanja koja će se usredotočiti na sigurnu primjenu nanotehnologije u prehrambenom sektoru.

Korištenje nanomaterijala u dekontaminaciji vode uvelike bi riješilo ne samo sve probleme otpadnih voda, nego bi se i zaštita vode podigla na višu razinu. Različite primjene nanomaterijala kao čistača dekontaminirane vode omogućile bi ispostavu velike količine pitke vode cijelom svijetu.

Poboljšanje učinkovitosti lijekova od velikog je značaja za daljnji razvoj inovativnih pristupa u liječenju infektivnih i tumorskih bolesti. O nekim problemima novih „pametnih“ lijekova, poput nuspojava i toksičnosti, još uvijek se raspravlja stoga ih je, prije upotrebe u biološkim sustavima, potrebno dobro razmotriti. Napori se trebaju ulagati u istraživanja kojima bi se odredila doza koja je štetna po ljudsko zdravlje. Dosadašnja istraživanja sa sigurnošću tvrde da je mogućnost translokacije nanočestica u organizmu velika te da lako ulaze u organizam preko kože. Međutim, još uvijek postoje nejasnoće u svezi mogućih toksičnih učinaka nanočestica na okoliš i zdravlje ljudi koje treba ispitati.

## 6. LITERATURA

- [1] S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [2] J. Wyrwa, A. Barska, *Innovations in the food packaging market: Active packaging*, *Eur. Food Res. Technol.* 243 (2017) 1681–1692.
- [3] F. Mustafa, S. Andreescu, *Chemical and biological sensors for food-quality monitoring and smart packaging*, *Foods* 7 (2018) 168-188.
- [4] W. Chen, Q. Liu, S. Tian, X. Zhao, *Exposed facet dependent stability of ZnO micro/nano crystals as a photocatalyst*. *App. Surf. Sci* 470 (2019) 807–816.
- [5] J. Gómez-Pastora, S. Dominguez, E. Bringas, M.J. Rivero, I. Ortiz, D.D. Dionysiou, *Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment*. *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 407–427.
- [6] R. L. Scharff, *The Economic Burden of Foodborne Illness in the United States*, in *Food Safety Economics*, Springer, 2018.
- [7] K. K. Gaikwad, S. Singh, Y. S. Lee, *Oxygen scavenging films in food packaging*, *Environ. Chem. Lett.* 16 (2018) 523–538.
- [8] K. K. Gaikwad, S. Singh, A. Ajji, *Moisture absorbers for food packaging applications*, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 609–628.
- [9] K. Sadeghi, Y. Lee, J. Seo, *Ethylene Scavenging Systems in Packaging of Fresh Produce: A Review*, *Food Rev. Int.* (2019) 1–22.
- [10] J. W. Han, L. Ruiz-Garcia, J.P. Qjan, X.T. Yang, *Food packaging: A comprehensive review and future trends*, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 17 (2018) 860–877.
- [11] K. L. Yam, P. T. Takhistov, J. Miltz, *Intelligent packaging: concepts and applications*, *J. Food Sci.* 70 (2005) 1–10.
- [12] S. Wang, L. Xinghai, Y. Mei, Z. Yu, *Review of time temperature indicators as quality monitors in food packaging*, *Packag. Technol. Sci.* 28 (2015) 839–867.



- [13] V. A. Pereira Jr, I. N. Q. de Arruda, R. Stefani, Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging, *Food Hydrocolloids* 43 (2015) 180–188.
- [14] J. U. Kim, K. Ghafoor, J. Ahn, S. Shin, Kinetic modeling and characterization of a diffusion-based time-temperature indicator (TTI) for monitoring microbial quality of non-pasteurized angelica juice, *LWT-Food Sci. Technol.* 67 (2016) 143–150.
- [15] C. Zhang, A. X. Yin, R. Jing, J. Rong, L. Dong, T. Zhao, L.D. Sun, J. Wang, X. Chen, C.H. Yan, Time-Temperature indicator for perishable products based on kinetically programmable Ag overgrowth on Au nanorods, *ACS Nano*, 7 (2013) 4561–4568.
- [16] Y.-C. Wang, L. Lu, S. Gunasekaran, Gold nanoparticlebased thermal history indicator for monitoring lowtemperature storage, *Microchim. Acta* 182 (2015) 1305–1311.
- [17] J. H. Han, Antimicrobial food packaging, *Novel Food Packag. Tech.* 8 (2003) 50–70.
- [18] R. Gu, H. Yun, L. Chen, Q. Wang, X. Huang, Regenerated Cellulose Films with Aminoterminated Hyperbranched Polyamic Anchored Nanosilver for Active Food Packaging, *ACS Appl. Bio Mater.* 3 (2020) 602–610.
- [19] L. Valencia, E. M. Nomena, A. P. Mathew, K. P. Velikov, Biobased Cellulose Nanofibril–Oil Composite Films for Active Edible Barriers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 16040–16047.
- [20] M. Cruz-Romero, M. Morris, E. Cummins, J. Kerry, Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilisates for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications, *Food Control* 34 (2013) 393–397.
- [21] X. Zhang, G. Xiao, Y. Wang, Y. Zhao, H. Su, T. Tan, Preparation of chitosan-TiO<sub>2</sub> composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications, *Carbohydr. Polym.* 169 (2017) 101–107.
- [22] K. K. Gaikwad, S. Singh, Y. S. Negi, Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce, *Environ. Chem. Lett.* (2020) 269–284.

- [23] M. Hussain, S. Bensaid, F. Geobaldo, G. Saracco, Photocatalytic degradation of ethylene emitted by fruits with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2010) 2536–2543.
- [24] Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Shang, Preparation of PAN@TiO<sub>2</sub> Nanofibers for Fruit Packaging Materials with Efficient Photocatalytic Degradation of Ethylene, *Materials* 12 (2019) 896.
- [25] Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Shang, Y. Wen, Electrospun nanofibers containing TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of ethylene and delaying postharvest ripening of bananas, *Food Bioprocess Technol.* 12 (2019) 281–287.
- [26] A. Dey and S. Neogi, Oxygen scavengers for food packaging applications: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 90 (2019) 26–34.
- [27] M. J. Khalaj, H. R. Ahmadi, R. Lesankhosh, G. Khalaj, Study of physical and mechanical properties of polypropylene nanocomposites for food packaging application: Nano-clay modified with iron nanoparticles, *Trends Food Sci. Technol.* 51 (2016) 41–48.
- [28] M. L. V. de Chiara, S. Pal, A. Licciulli, M. L. Amodio, G. Colelli, Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes, *Biosyst. Eng.* 132 (2015) 61-70.
- [29] V. Putri, E. Warsiki, K. Syamsu, A. Iskanadr, Application Nano Zeolite-Molybdate for Avocado Ripeness Indicator, in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing (2019)
- [30] C. Lang, T. Hubert, A colour ripeness indicator for apples, *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 3244–3249.
- [31] R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen, Basic principles, mechanism and challenges of photocatalysis. In *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*; Springer, Cham: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017.
- [32] J. Gomes, J. Lincho, E. Domingues, R.M. Quinta-Ferreira, R.C. Martins, N-TiO<sub>2</sub> photocatalysts: A review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal. *Water* 11 (2019) 373.

- [33] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 536–551.
- [34] X. Qu, P.J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water res* 47 (2013) 3931–3946.
- [35] J. Sherman, Nanoparticulate Titanium Dioxide Coatings, Processes for the Production and Use Thereof. U.S. Patent No, 6653356B2 (2003)
- [36] A. Yamakata, M.V. Junie Jhon, Curious behaviors of photogenerated electrons and holes at the defects on anatase, rutile, and brookite TiO<sub>2</sub> powders: A review. *J. Photochem. Photobiol C Phtotochem. Rev.* 40 (2019) 234–243.
- [37] S. Chen, Y. Wang, J. Li, Z. Hu, H. Zhao, W. Xie, Z. Wei, Synthesis of black TiO<sub>2</sub> with efficient visible-light photocatalytic activity by ultraviolet light irradiation and low temperature annealing. *Mater Res. Bull.* 98 (2018) 280–287.
- [38] A. Di Mauro, M. Cantarella, G. Nicotra, G. Pellegrino, A. Gulino, M.V. Brundo, V. Privitera, G. Impellizzeri, Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications. *Sci. Rep.* 7 (2017) 40–95.
- [39] A. Boyano, M. J. Lázaro, C. Cristiani, F.J. Maldonado-Hodar, P. Forzatti, R. Moliner, A comparative study of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 173–182.
- [40] K. Umar, A. Aris, T. Parveen, J. Jaafar, Z.A. Majid, A.V.B. Reddy, J. Talib, Synthesis, Characterization of Mo and Mn doped Zno and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes. *Appl. Catal A* 505 (2015) 507–514.
- [41] A. Malik, S. Hameed, M.J. Siddiqui, M.M. Haque, K. Umar, A. Khan, M. Muneer, Electrical and optical properties of nickel-and molybdenum-doped titanium dioxide nanoparticle: Improved performance in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 3184–3192.

- [42] A. Serrà, S. Grau, C. Gimbert-Suriñach, J. Sort, J. Nogués, E. Vallés, Magnetically-Actuated mesoporous nanowires for enhanced heterogeneous catalysis. *App. Catal B Environ.* 217 (2017) 81–91.
- [43] S. Kohtani, A. Kawashima, H. Miyabe, Stereoselective Organic Reactions in Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis. *Front Chem.* 7 (2019) 630-636.
- [44] M.V. Lekshmi, S.S. Nagendra, M.P. Maiya, Heterogeneous Photocatalysis for Indoor Air Purification: Recent Advances in Technology from Material to Reactor Modeling. In *Indoor Environmental Quality*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2020.
- [45] S. Kanmani, K.P. Sundar, Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review. *Chem. Eng. Res. Des.* 154 (2020) 135–150.
- [46] N.P. Radhika, R. Selvin, R. Kakkar, A. Umar, Recent advances in nano-photocatalysts for organic synthesis. *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 4550–4578.
- [47] M.B. Tahir, H. Kiran, T. Iqbal, The detoxification of heavy metals from aqueous environment using nano-photocatalysis approach: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 10515–10528.
- [48] P. Ciambelli, G. La Guardia, L. Vitale, Nanotechnology for green materials and processes. *Stud. Surf. Sci. Catal* 179 (2019) 97–116.
- [49] B. Weng, M.Y. Qi, C. Han, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective. *ACS Catal.* 9 (2019) 4642–4687.
- [50] H.R. Rajabi, F. Shahrezaei, M. Farsi, Zinc sulfide quantum dots as powerful and efficient nanophotocatalysts for the removal of industrial pollutant. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 9297–9305.
- [51] N.M. Mahmoodi, M. Arami, Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J. Photoch. Photobio. B* 94 (2009) 20–24.