

Starenje fotokatalizatora na temelju titan (IV) oksida i grafen oksida

Pršić, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:509549>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Sara Pršić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2021.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

Sara Pršić

Starenje fotokatalizatora na temelju titan (IV) oksida i grafen oksida

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Stručni voditelj: Igor Jajčinović, mag. ing. oecoing.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Sisak, rujan 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Sara _____
PREZIME: Pršić _____
MATIČNI BROJ: _____

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Starenje fotokatalizatora na temelju titan (IV) oksida i grafen oksida

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, _____

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Željela bih se zahvaliti svome mentoru prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću na svom prenesenom znanju tokom studiranja o važnosti očuvanja okoliša kao i poticanju svijesti o globalnim problemima. Također se zahvaljujem stručnom voditelju Igoru Jajčinoviću mag. ing. oecoing na svom utrošenom vremenu, savjetovanju i pomoći prilikom izrade ovog rada.

Veliko hvala mojim najbližima na svom strpljenju, potpori i vjeri u mene, tokom cjelokupnog studiranja, što ste uvijek bili tu kad je god to bilo potrebno. Jedno posebno hvala posebnoj osobi koja mi je bila najveći oslonac u najpotrebnijim trenucima.

Hvala Yukkiju što su moje skripte uvijek bile sigurne kraj tvojih šapica.

Starenje fotokatalizatora na temelju titan (IV) oksida i grafen oksida

Sažetak

Zbog sve većeg porasta broja stanovništva i potrebe za industrijalizacijom radi što lagodnijeg života prouzrokovano konzumerizmom, razna industrijska postrojenja i tvrtke otpad ispuštaju u okoliš. Uporabom pesticida, farmaceutika, plastike, kao i ostalih onečišćujućih tvari koje nisu biorazgradive, narušavamo prirodni balans ujedno uništavajući okoliš u kojem živimo. Potrebno je pronaći što učinkovitiji način uklanjanja mikroonečišćivača. Jedni od modernijih načina uklanjanja mikroonečišćivača jesu napredni oksidacijski procesi, konkretno u ovom slučaju fotokataliza.

U ovom radu provedena je fotokataliza, kao metoda za uklanjanje salicilne kiseline iz vode. Fotokataliza je proces u kojemu pomoću UV zračenja i fotokatalizatora, nastaju hidroksilni radikali koji sudjeluju u razgradnji organskih mikroonečišćujućih tvari. U svrhu poboljšanja fotokatalitičkih svojstava TiO_2 dodan je grafen oksid. Radi usporedbe učinka grafen oksida na fotokatalitička svojstva, pripremljene su dvije vrste mrežica. Prva mrežica sadržava fotokatalizator TiO_2 , a druga TiO_2 u kombinaciji sa grafen oksidom. Ispitivana su fotokatalitička svojstva prije starenja i nakon 6 mjeseci starenja u vodi i na zraku. Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da se fotokatalizatori starenjem „troše“, odnosno smanjuje im se fotokatalitička sposobnost razgradnje salicilne kiseline u vodi. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je bolji fotokatalizator čisti TiO_2 .

Ključne riječi: fotokataliza, TiO_2 , grafen oksid, sol-gel, onečišćavala.

AGING OF PHOTOCATALYSIS BASED ON TITANIUM (IV) OXIDE AND GRAPHENE OXIDE

Abstract

Due to the growing population and the need for industrialization for more comfortable life caused by consumerism, various industrial plants and companies release waste into the environment. By using pesticides, pharmaceuticals, plastics, as well as other pollutants that are not biodegradable, we disturb the natural balance while destroying the environment we live. It is necessary to find the most effective way to remove micro-pollutants. One of the more modern ways of removing micro-pollutants are advanced oxidation processes, specifically in this case photocatalysis.

In this paper, photocatalysis was performed as a method for removing salicylic acid from water. Photocatalysis is a process in which, using UV radiation and photocatalysts, hydroxyl radicals are formed that participate in the decomposition of organic micro-pollutants. Graphene oxide was added to improve the photocatalytic properties of TiO_2 . To compare the effect of graphene oxide on photocatalytic properties, two types of glass fiber meshes were prepared. The first mesh contains the photocatalyst TiO_2 , and the second TiO_2 in combination with graphene oxide. Photocatalytic properties before aging and after 6 months of aging in water and air were studied. The test results show that photocatalysts "wear out" with aging, ie their photocatalytic ability to decompose salicylic acid in water decreases. The obtained results show that the better photocatalyst is pure TiO_2 .

Key words: photocatalysis, TiO_2 , graphene oxide, sol-gel, pollutants.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. ONEČIŠĆENJE I OPSKRBA VODOM	2
2.1. Što je voda?	2
2.2. Onečišćenje vode.....	3
3. ONEČIŠĆAVALA.....	5
3.1. Postojani organski spojevi (POS).....	5
4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	10
4.1. Fotoliza	11
4.2. Ozonoliza	11
4.3. Fentonov proces	12
4.4. Fotokataliza	13
4.4.1. Heterogena fotokataliza	13
4.4.2. Homogena fotokataliza	19
5. GRAFEN OKSID	20
5.1. Grafit	20
5.2. Grafen.....	20
5.3. Grafen oksid.....	21
5.3.1. Mehanička svojstva grafen oksida	22
5.3.2. Električna svojstva grafen oksida	22
5.3.3. Toplinska svojstva grafen oksida	22
5.3.4. Redukcija grafen oksida	22
5.3.5. Membranska svojstva grafen oksida	23
6. SOL GEL METODA.....	24
7. EKSPERIMENTALNI DIO	26
7.1. Materijali.....	26
7.2. Provođenje eksperimenta	26
7.3. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava	28
7.4. Skenirajući elektronski mikroskop, SEM	29
7.5. Spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području, UV/VIS	30
7.6. Priprema fotokatalizatora za starenje	31
8. REZULTATI I RASPRAVA	33
9. ZAKLJUČAK	40
10. LITERATURA	41

1. UVOD

Najvažnija tvar za održavanje života na Zemlji je voda. Najviše se koristi za piće, ali i za druge potrebe poput higijene tijela i prostora u kojem boravimo, pranje motornih vozila, dvorišta i ceste, u poljoprivredi i svim industrijskim pogonima kao rashladno sredstvo. Takva voda nakon upotrebe sadrži razne kemikalije, pesticide, gnojiva te ulja i masti. U tvornicama otpadne vode se ispuštaju natrag u izvor iz kojeg su dobavljene, ali nakon procesa pročišćavanja koji nije dovoljno kvalitetan da potpuno ukloni onečišćujuće tvari. U poljoprivredi voda ispire pesticide i tako odlazi u podzemne vode što dovodi do ozbiljnih ekoloških problema. Osim navedenog, vodu najčešće onečišćujemo nepravilnim odlaganjem otpada u svakodnevnom životu gdje nakon što iskoristimo neki proizvod njegovu ambalažu ili sadržaj bacamo na vanjske površine pa tako i vodu. U tom slučaju često štetni otpad završi u vodi kao što su plastika, metali, motorna ulja, farmaceutici, dijelovi auta itd. Takvo ponašanje i gospodarenje vodom stvara velike probleme, pogotovo za buduće naraštaje. Stoga je osim educiranja i poticanja čovječanstva na očuvanje okoliša pravilnim odlaganje otpada potrebno razvijati nove metode pročišćavanja voda, među koje se ubraja i fotokataliza pomoću titan(IV) oksida TiO_2 .

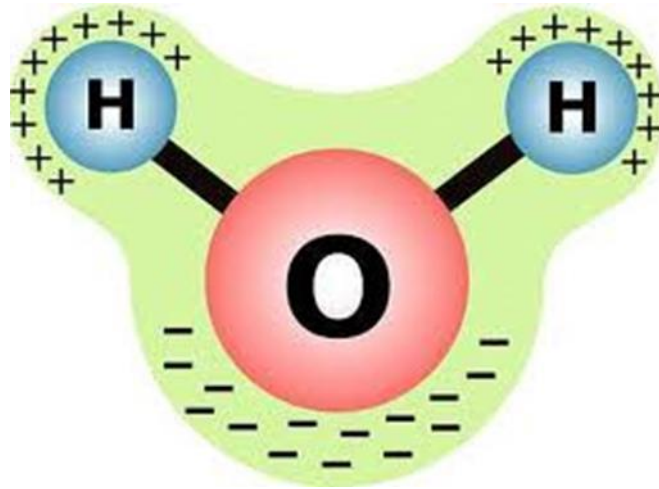
U ovom radu biti će objašnjena teorija fotokatalize, provest će se eksperiment u kojemu će se promatrati utjecaj dodatka grafen oksida u suspenziju TiO_2 koji nanosimo sol-gel metodom na nosače (staklene mrežice). Cilj rada je testirati utjecaj grafen oksida na fotokatalitičku razgradnju otopine salicilne kiseline i ispatiti utjecaj starenja fotokatalizatora na njegova fotokatalitička svojstva.

2. ONEČIŠĆENJE I OPSKRBA VODOM

Voda je vrlo važan izvor života na Zemlji. Voda zauzima oko 72 % površine Zemlje, a od tog 97 % otpada na slanu morsku vodu koja nije za piće. Obzirom da voda izgrađuje više od pola Zemaljske kugle tako izgrađuje i svako živo biće na Zemlji. Za život svih živih bića na Zemlji je preko potrebna pitka voda, koje je u sve manjim količinama. Poražavajući je podatak da od nedostatka pitke vode godišnje umre 3 milijuna djece koja su nažalost mlađa od 5 godina. Vrlo je važno pročišćavati vodu od svake biološke, kemijske ili fizikalne promjene koje mogu imati nepovoljan učinak na žive organizme koji ju konzumiraju. Tvari koje onečišćuju vodu jesu: krupne tvari, ne topljive tvari, topljive tvari, otrovne tvari, radioaktivne tvari, organske tvari, mikroorganizmi koji nisu poželjni i različita toplinska onečišćenja. Obzirom na različita onečišćenja imamo i različite otpadne vode. Sanitarne otpadne vode koje proizlaze iz stambenih prostora i poslovnih objekata. U njima pronalazimo razrijeđene do koncentrirane mješavine masnoća, plastike, deterdženata i kemikalija. Iz industrijskih procesa proizlazi voda onečišćena s razrijeđenim ili koncentriranim mješavinama emulzija biorazgradivih ili nerazgradivih kemikalija. Oborinske vode su sve slivne vode iz gradskih, prigradskih ili seoskih područja. Ona je onečišćena mješavinama mineralnih i organskim krutim tvarima, solima i nutrijentima. Tako za svake onečišćene otpadne vode imamo različite procese koji tu vodu ponovno prerađuju i dovode u željeni stadij čistoće. Primarni postupci su svi mehanički postupci. Sekundarni su svi biološki, te tercijski su svi fizikalno-kemijski postupci [1].

2.1. Što je voda?

Voda je kemijska tvar kemijske formule H_2O . Jedna molekula vode ima dva vodikova atoma kovalentno povezana na pojedinačni atom kisika, kao što je prikazano na slici 1. Vodu opisujemo kao tekućinu bez okusa i mirisa, pri sobnoj temperaturi i tlaku, čini se bez boje u malim količinama iako zbilja ima svojstvenu vrlo svijetlo plavu nijansu, led se također čini bezbojan, a vodena para je u biti nevidljiva poput plina. Voda je primarno tekućina pri standardnim uvjetima što se ne predviđa iz njegovog odnosa prema drugim analognim hidridima u periodnom sustavu koji su plinovi poput sumporovodika. Elementi koji okružuju kisik u periodnom sustavu poput dušika, fluora, fosfora, sumpora i klora svi se kombiniraju s vodikom za proizvodnju plinova pri standardnim uvjetima. Razlog zašto voda tvori tekućinu jest taj što je kisik elektronegativniji od svih ovih elemenata, osim fluora. Kisik privlači elektrone puno jače od vodika, a to rezultira s pozitivnim nabojem na atom vodika i negativnim nabojem na atomu kisika. Prisutnost naboja na ovim atomima daje svakoj molekuli vode dipol moment. Električna privlačnost između molekula vode zbog ovog dipola privlači pojedine molekule bliže jedna drugoj, što otežava razdvajanje molekula te se zbog tog povećava točka vrelišta [2].



Slika 1. Prikaz molekule vode [3]

2.2. Onečišćenje vode

Važnost vode za život na Zemlji teško se može procijeniti. Previše vode na istom mjestu je problem, ali jednako vrijedi i ako je premalo vode na jednom mjestu. Upravljanje količinama vode nije jedini problem današnjice, onečišćenje vode je velika prijetnja ekologiji sustava, kao i njezina primjena, npr. voda za piće živim bićima [4].

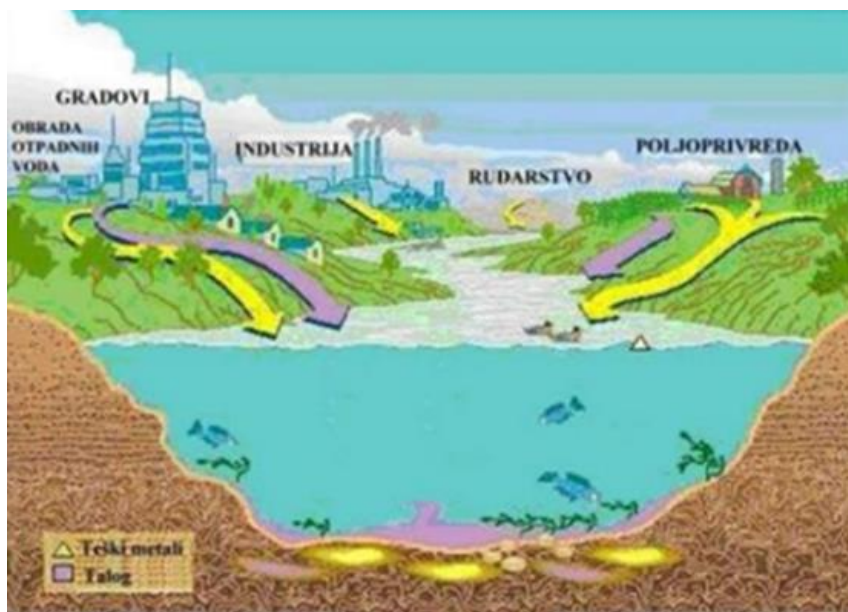
U posljednjih nekoliko desetljeća sve je veća zabrinutost oko onečišćenja pitke vode te o zdravstvenim rizicima koje ona nosi. Problemi su vezani uglavnom uz onečišćenje pitke vode koji se vežu uz kontaminaciju resursa površinskih i podzemnih voda kao i sa stvaranjem nusproizvoda reakcija nastalih uporabom dezinficijensa i oksidanata u pročišćavanju voda za piće. Najozbiljnija prijetnja kvaliteti pitke vode je onečišćenje izvora iste kao što je prikazano na slici 2. Generalno gledano, onečišćenje površinskih voda, izazivaju antropogeni spojevi, patogeni mikroorganizmi i onečišćujuće tvari koje su vezane uz eutrfikaciju, kao i pojave mirisa i okusa, algi i toksina [5].

Proizvodnja vode za piće iz slatke površinske vode zahtjeva puno više tretmana od prerade vode za piće iz podzemnih voda. Neki od općih postupaka su taloženje i pročišćavanje u rezervoarima prirodnim putem, pomoću mikroba i filtriranja. Postupci se provode u postrojenjima za pročišćavanje vode ili pomoću raznih drugih tehnika. Podzemne vode koje su se smatrale najsigurnijom vodom za piće sve više su ugrožena odlaganjem otpada, nitratima i pesticidima kao posljedica industrijskih i poljoprivrednih aktivnosti te onečišćenja zraka. Postoje dva različita izvora onečišćenja: linijsko i točkasto. Točkasti izvori onečišćenja povezani su sa industrijskim aktivnostima. Iz linijskog izvora proizlazi najviše onečišćenja koje utječe na podzemne vode. Linijski izvori su slijedeći: atmosfersko taloženje onečišćujućih tvari, uglavnom su to kisele tvari u atmosferi koje prenose oborine i kao takve naknadno prodiru kroz tlo u podzemne vode, odvodnjavanje onečišćujućih tvari iz površinskih voda, primjena stajskog gnojiva, gnojiva i pesticida na zemlji. Podzemne vode su od velike važnosti za održavanje raznolikosti, održivosti, opstanka mnogih prirodnih rezervata i ekosustava [6].

Voda nije samo ugrožena na svome izvoru, sve se više pogoršava kvaliteta pitke vode tijekom transporta i skladištenja, što je izravna posljedica korozije materijala i bioloških aktivnosti koje su potaknute prisutnošću biorazgradivih spojeva [5].

Neke od najvažnijih tvari koje uzrokuju onečišćenje površinskih voda su [6]:

1. Organske tvari: prekomjerno ispuštanje vode korištene za ljudske aktivnosti u površinske vode iz kućanskih ili industrijskih otpadnih voda. Dovodi do trošenja kisika i nepoželjne promjene u sastavu vode.
2. Hranjive tvari: prekomjeran unos hranjivih tvari u vodu poput dušika i fosfora može rezultirati s nepoželjnim ishodima poput kulturne eutrofikacije. Eutrofikacija jest obogaćivanje hranjivim tvarima koje onda dovode do prekomjernog stvaranja i rasta fotoplanktona, koji mogu značajno utjecati na ekološku uporabu vode. To dovodi do promijene okusa i mirisa pitke površinske vode.
3. Kisele tvari: najčešće SO_2 i NO_2 dovode do atmosferskog taloženja koji onda utječu na ekosustave.
4. Teški metali i njihovi spojevi dobiveni industrijskim aktivnostima. Mikroorganizmi koji su industrijskog podrijetla, iz gradskog otpada i poljoprivrede.



Slika 2. Ilustrirani prikaz izvora onečišćenja podzemnih voda [7]

3. ONEČIŠĆAVALA

3.1. Postojani organski spojevi (POS)

Postojani organski spojevi (POS) su organski spojevi koji se različitim intenzitetom opiru fotolitičkoj, biološkoj i kemijskoj razgradnji. POS su često halogenirani (sadrže u sebi jedan ili više halogenih elemenata) i okarakterizirani kao spojevi s niskom topljivošću u vodi, a visokom u masti što dovodi do njihove bioakumulacije u masnim tkivima. Slabo hlapivi, što im omogućuje kretanje na velike udaljenosti u atmosferi, prije nego dođe do njihovog taloženja. Postojani organski spojevi mogu biti organske i antropogene prirode. POS su poznati po svojoj postojanosti i bioakumulativnim karakteristikama te se među njima ubrajaju mnogi od prvih generacija organoklorskih insekticida poput dieldrina, DDT-a, toksafena i klordana inekoliko industrijskih kemijskih proizvoda ili nusproizvoda, uključujući poliklorirane bifenile (PCB),dibenzo-p-dioksini (dioksini) i dibenzo-p-furani (furani). Mnogi od ovih spojeva su bili ili se i dalje koriste u velikim količinama te zbog postojanosti u okolišu, imaju sposobnost bioakumulacije i biomagnifikacije. Popis kategoriziranih postojanih organskih spojeva prikazani su i definirani u tablici 1 [8].

Tablica 1. Popis kategoriziranih postojanih organskih [8]

Tvar	Pesticid	Industrijska kemikalija	Nenamjerna proizvodnja
Aldrin	x		
Klordan	x		
Dieldrin	x		
Endrin	x		
heptaklor	x		
heksaklorobenzen (HCB)	x	x	
Mireks	x		
poliklorirani bifenili (PCB)		x	
toksafen	x		
klordekon	x		
heksabromobifenil (HBB)		x	
heksabromodifenil eter i heptabromodifenil eter		x	
alfa heksaklorocikloheksan	x		
beta heksaklorocikloheksan	x		
Lindan	x		
pentaklorobenzen	x	x	
tetrabromodifenil eter i pentabromodifenil eter		x	
tehnički endosulfan i njegovi izomeri	x		
heksabromociklododekan (HBCD)		x	
heksaklorobutadien (HCBD)		x	
poliklorirani naftaleni (PCN)		x	
pentaklorofenol i njegove soli i esteri (PCP)	x		
dekabromodifenileter (komercijalna smjesa, c-dekaBDE)		x	
kratkolančani klorirani parafini (SCCP)		x	
dikofol	x		
perfluorooktanska kiselina (PFOA), njezine soli i spojevi srodni PFOA-u		x	
diklorodifenil-trikloroetan (DDT)	x		
perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS), njezine soli i perfluorooktan sulfonil fluorid (PFOSF)		x	
poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) / poliklorirani dibenzofurani (PCDF)			x
heksaklorobenzen (HCB)			x
poliklorirani bifenili (PCB)			x
pentaklorobenzen (PeCB)			x
poliklorirani naftaleni (PCN)			x
heksaklorobutadien (HCBD)			x

Neki od ovih spojeva, pogotovo poliklorirani bifenili (PCB) mogu preživjeti u okolišu i do nekoliko tisuća godina zbog svoje teške razgradivosti. Usred strujanja zraka dolazi do prenošenja POS-a do područja na Zemlji gdje oni ne nastaju kao nusprodukt industrijske proizvodnje. Na Antarktici je izmjerena koncentracija PCB-a od 15 ng / m^3 u vodi, a na mjestima gdje PCB nastaje kao nusprodukt izmjerene su puno veće koncentracije. Postojani organski spojevi sadrže dvije važne podskupine spojeva, uključujući policikličke aromatske ugljikovodike i neke halogene ugljikovodike. Potonja skupina uključuje nekoliko organoklorinih spojeva koji pokazuju najveći otpor na razgradnju, a pritom se najviše proizvode. Što je veći sadržaj klora u PCB, to se više PCB-a akumulira i obratno. Ljudi mogu biti izloženi POS-ima kroz prehranu, nezgode na radu i kroz okoliš. Izloženost POS-ima, bilo akutna ili kronična, može biti povezana sa širokim nizom štetnih učinaka na zdravlje, uključujući bolest i smrt. Medicinska ispitivanja pokazuju da dugotrajna izloženost POS-ima uzrokuje reproduktivnu i imunološku disfunkciju, neurobihevirolne poremećaje i može prouzrokovati rak. Novija istraživanja su pokazala da utjecaj POS-a negativno utječe na imunitet dojenčadi, može ubrzati razvijanje tumora na mozgu te dovesti do nastajanja raka dojke [8].

3.2. Farmaceutici

Farmaceutski proizvodi su presudni elementi moderne medicine i donose značajne koristi društvu. Oko 4000 aktivnih farmaceutskih sastojaka primjenjuje se širom svijeta za proizvodnju ljudskih i veterinarski lijekova. Njihovi aktivni sastojci sadrže razne sintetičke kemikalije koje proizvode farmaceutske tvrtke u industrijaliziranju svijetu i svijetu u razvoju brzinom od 100 000 tona godišnje. Dok su lijekovi strogo regulirani zbog učinkovitosti i sigurnosti pacijenta, štetne nuspojave za prirodu koje se događaju nepropisanim odlaganjem farmaceutskog otpada još nisu dovoljno proučene i za njih nije obuhvaćen međunarodni sporazum ili aranžman. Farmaceutski ostaci sve se više mjere u okolišu tijekom posljednjeg desetljeća, uglavnom u površinskim vodama, ali i u podzemnim vodama i tlu. Budući da su farmaceutski proizvodi posebno dizajnirani da uzrokuju farmakološke učinke u živim organizmima, nije iznenađujuće što je sve veći broj literature pokazao da farmaceutski proizvodi imaju štetni učinci na divlje životinje i zdravlje ekosustava. Izazovno je procijeniti potencijalne dugoročne zdravstvene rizike od tragova farmaceutskih proizvoda u vodi za piće, posebno s obzirom na to da se pitka voda trenutno ne ispituje sustavno na tragove farmaceutika. Ova situacija pokrenula je zabrinutost javnosti zbog estetsko-higijenske kakvoće vode za piće. S boljim pristupom zdravstvenoj zaštiti u zemljama u razvoju i starenjem populacije u industrijaliziranim zemljama, očekuje se rast proizvodnje, uporabe i zbrinjavanja farmaceutskih proizvoda [9].

Ukoliko se ne poduzmu odgovarajuće mjere za upravljanje farmaceutskim otpadom, lijekovi će sve više biti pušteni i prisutni u okolišu. Više od 600 aktivnih farmaceutskih tvari (ili njihovih metabolita) otkriveni su u okolišu. Oni pripadaju različitim terapijskim skupinama [9,10]:

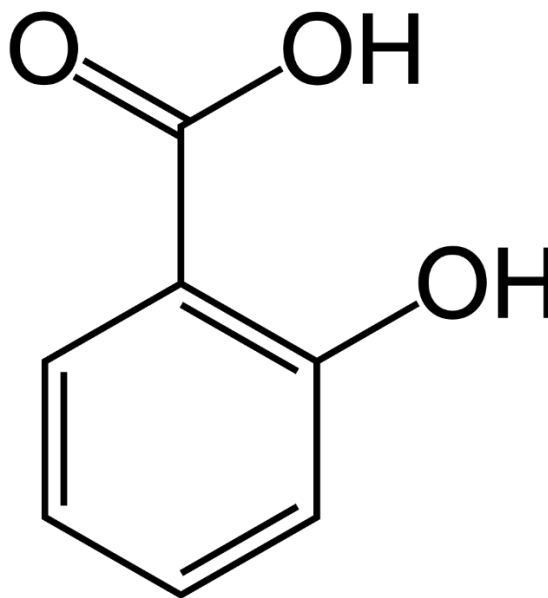
- antibiotici,
- analgetici,
- lijekovi za snižavanje lipida,
- beta-blokatori,

- rendgenski kontrastni mediji i
- sintetski estrogini.

Potrebne su napredne metode za praćenje lijekova u različitim vodenim okolišima (npr. površinska voda, podzemna voda, tlo) i u odgovarajućim koncentracijama, u nekim slučajevima do ng / L. Potrebna je instrumentalna oprema poput plinske ili tekuće kromatografije, ali potrebno je naglasiti da su te metode dosta skupe kako i za stjecanje tako i za održavanje. Iako su pouzdane metode uspostavljene u laboratorijima u svijetu trenutno ne postoji međunarodno standardizirani analitički protokol za farmaceutske proizvode. Takav protokol mogao bi pomoći u osiguravanju kvalitete i usporedivosti podataka [9].

3.2.1. Salicilna kiselina

Salicilna kiselina je organski spoj formule $C_6H_4(OH)COOH$ (slika 3.).



Slika 3. Molekulska struktura salicilne kiseline [11]

Slabo topiva u vodi i sintetski dobivena je bijele boje (slika 4.), a pripravljena iz prirodnog metil salicilata može biti lagano ružičastog ili žutog obojenja [12].



Slika 4. Prah salicilne kiseline [13]

Salicilna kiselina je biljni hormon, a naziv potječe od latinske „salix“ što znači vrba. Sastojak je nekih proizvoda protiv akni te polazni sastojak za brojne analgene i antipirene od kojih je najpoznatiji Aspirin u kojem se nalazi kao acetilsalicilna kiselina. Soli i esteri salicilne kiseline poznati su kao salicilati. Salicilna kiselina kao lijek obično se koristi za uklanjanje vanjskog sloja kože, tj. za pročišćavanje kože, pa se zato koristi za liječenje bradavica, psorijaze, vulgarnih akni, lišajeva, peruti i ihtioze. Također se koristi kao konzervans za hranu, baktericid i antiseptik, pa je prema tome prisutan u velikom broju proizvoda za svakodnevno korištenje kojim je povećana vjerojatnost da će nepropisno završiti u okolišu. Činjenica je da je slabo topljiva u vodi, pa zato može izazvati štetne posljedice za vodeni svijet. Salicilna kiselina je u prodaji označena GHS- piktogramom opasnosti korozivnog djelovanja i opasnosti te označena brojevima H302 i H318 što znači da je otrovno ako se proguta i da nadražuje oči, a isto takvo djelovanje ima ako završi u okolišu u kojem će najviše nastradati biljke i životinje. Latentna doza salicilne kiseline je 480 mg po kilogramu tjelesne težine. Fotokataliza ima visok potencijal za uklanjanje salicilne kiseline iz vode, a uklanjanje se vrši kroz stvaranja nekoliko među produkata (katehol, rezorcinol, galnu kiselinu, fenol te benzojevu kiselinu) sve dok se ne razgradi potpuno na CO_2 i H_2O [12].

4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi su skup kemijskih procesa čija je glavna svrha stvaranje vrlo reaktivnih produkata koji intenzivno ulaze u interakciju s kemijskim sadržajem medija u kojem se nalaze te pritom mijenjaju njegovu kemijsku strukturu pomoću procesa oksidacije. Takvi procesi se koriste za pročišćavanje onečišćenih voda koje sadrže određeni nivo onečišćujućih elemenata. Reaktivni produkt koji se stvara nizom reakcija je tzv. Hidroksil radikal ($\text{OH}\bullet$), a mediji u kojem se nalazi i s kojim ulazi u kemijske reakcije je voda, točnije štetni i onečišćujući kemijski spojevi koji se nalaze u vodi. Napredni oksidacijski procesi se temelje na „in-situ“ reakcijama stvaranja hidroksid radikala, što znači da se ti hidroksilni radikali ne stvaraju negdje izvan vode koju pročišćavamo te naknadno ubacuju, već se hidroksilni radikali stvaraju izravno na mjestu gdje trebaju djelovati, odnosno u vodi. Proizvedeni hidroksilni radikal ulazi neselektivno u reakcije s onečišćujućim spojevima u vodi (uglavnom organska onečišćavala) te ih razgrađuje na anorganske kemijske spojeve, tj. na CO_2 i H_2O . Najčešće se pomoću naprednih oksidacijskih procesa uklanjaju organske štetne tvari kao što su [14,15]:

- Aromatski ugljikovodici,
- Naftni derivati,
- Pesticidi,
- Hlapljivi organski spojevi i
- Farmaceutici

Kako bi se omogućilo stvaranje hidroksid radikala ($\text{OH}\bullet$) potrebno je uvesti jedan ili više reaktanata koji su podložni reakcijama i stvaranju tih radikala, a to su [8,9]:

- Ozon (oksidans),
- Vodikov peroksid (oksidans),
- Kisik (oksidans),
- UV zračenje koje služi kao izvor energije za poticanje stvaranja hidroksil radikala i
- Neki od poluvodiča koji služe kao katalizatori (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS i ZnS).

Prema vrsti reaktanata i njihovoj kombinaciji razlikujemo razne vrste naprednih oksidacijskih procesa, a među njima spadaju [14,15]:

1. Fotoliza,
2. Ozonoliza,
3. Foto-ozonoliza (kombinacija fotolize i ozonolize),
4. Fentonov proces i njegove izvedbe,
5. Fotokataliza (TiO_2 , H_2O_2).

Ishod svih navedenih naprednih oksidacijskih spojeva jest stvaranje hidroksil radikala ($\text{OH}\bullet$) koji je zaslužan za razgradnju onečišćujućih kemijskih spojeva, a to se odvija prema sljedećem redoslijed [14,16]:

1. Stvaranje hidroksil radikala.
2. Interakcija hidroksil radikala sa štetni tvarima pri čemu počinje razgradnja štetnih spojeva.
3. Naknadni „napadi“ hidroksil radikala do konačne mineralizacije (raspadanje organske tvari na CO_2 i H_2O).

Stvaranje hidroksil radikala ovisi o vrsti naprednog oksidacijskog procesa koji se koristi, a interakcija nastalog hidroksil radikala s onečišćujućim kemijskim spojevima se bazira na velikom afinitetu hidroksil radikala prema elektronu. Prema tome, mehanizam prema kojem se odvija razgradnja onečišćujućih kemijski spojeva pomoću hidroksil radikala je adicija ili apstrakcija vodikovog atoma (izdvajanje vodika iz nekog kemijskog spoja s kojim je bio kemijski vezan) [14].

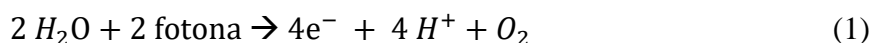
4.1. Fotoliza

Fotoliza je kemijska reakcija pri kojoj se kemijski spojevi razgrađuju pod utjecajem svjetlosti (fotona). Fotoni imaju određenu energiju s pomoću koje razbijaju kemijske veze između komponenti kemijskog spoja, a ta energija dolazi od sunčevog zračenja čije zrake imaju različite valne duljine. Zrake sunca sadrže spektar zračenja podijeljen u tri različita područja [15]:

- Ultraljubičasto zračenje (λ (valna duljina) = 0,2 - 0,4 μm),
- Vidljivo područje zračenja (λ = 0,4 - 0,76 μm) i
- Infracrven područje zračenja (λ = 0,8 - 4,0 μm).

Pucanje kemijskih veza komponenti kemijskog spoja može se izvesti samo pod djelovanjem zračenja određene valne duljine koja sadrži dovoljnu energiju za „razbijanje“ veze između dva atoma u kemijskom spoju. Uglavnom se radi o valnim duljinama koje intenzivno zrače, tj. imaju visoku energiju djelovanja, a to su zrake koje imaju kratku valnu duljinu, jer je intenzitet zračenja jači što je kraća valna duljina. Stoga, prema saznanjima o valnim duljinama sunčevog zračenja, veliki utjecaj na razgradnju onečišćujućih kemijskih spojeva ima ultraljubičasti zračenje (UV zračenje) [15].

Primjer jedne fotolitičke reakcije prikazuje sljedeća jednadžba [15]:



4.2. Ozonoliza

Ozonoliza je kemijska reakcija u kojoj dolazi do razgradnje organskih onečišćavala u prisustvu ozona (O_3), prema sljedećem mehanizmu [15]:

- Ozon (O_3) reagira s hidroksid ionom te stvara hidroksil ion i elementarni kisik prema reakciji:



- zatim druga molekula ozona (O_3) reagira s prethodno nastalim hidroksil ionom (HO_2^-) i stvara ozonid (O_3^-)



- nastali ozonid (O_3^-) kemijski reagira s vodikom zbog čega nastaje vodikov trioksid radikal (HO_3^\bullet) koji u idućoj reakciji dovodi do stvaranja hidroksid radikala (OH^\bullet)



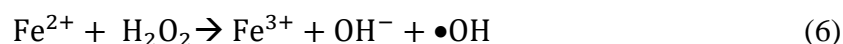
Nastali hidroksilni radikali nadalje reagiraju s onečišćujućim kemijskim spojevima, te ih razgrađuje [15].

Ispravna kombinacija, količina i količinski odnosi između reaktanata može pružiti optimalne uvjete za stvaranje hidroksid radikala, a učinkovitost pročišćavanja može biti visoka. Tako se mogu na primjer koncentracije onečišćavala reducirati sa 5 mg / L do 5 µg / L [15].

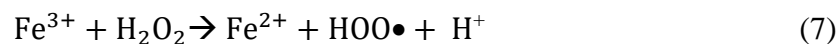
4.3. Fentonov proces

Fentonov proces slovi se kao prvi napredni oksidacijski proces koji je čovjek primijenio za pročišćavanje vode. Bazira se na kombinaciji vodikovog peroksida i željezovog (II) sulfata koji igraju ulogu katalizatora za oksidaciju nekih organskih spojeva kao što su trikloroetilen i tetrakloroetilen. Tijek Fentonovog procesa je sljedeći [17]:

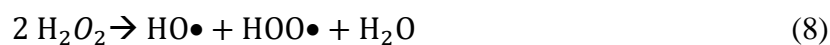
Željezo (II) oksid se u reakciji s vodikovim peroksidom oksidira u željezo (III) oksid.



Nastali željezov (III) oksid iz prve reakcije nadalje reagira s vodikovim peroksidom čime ponovno nastaje željezo(II) oksid te hidroperoksil radikal i proton:



Na kraju se vodikov peroksid raspada na dva radikala (HO^\bullet i HOO^\bullet) i vodu kao nusprodukt razgradnje.



Nastali radikali kasnije sudjeluju u reakcijama neselektivnim napadanjem onečišćujućih kemijskih tvari [14,17].

4.4. Fotokataliza

Fotokataliza je pojam kojim se pobliže opisuje proces u kojemu se svjetlost koristi za aktiviranje tvari tj. fotokatalizatora koji mijenja brzinu kemijskih reakcija, a da on sam nije uključen u kemijsku transformaciju. Kao glavnu razliku između konvencionalnog toplinskog katalizatora i fotokatalizatora je ta da se kod konvencionalnog katalizatora proces aktivira toplinom, a dok se kod procesa fotokatalize aktivira odgovarajućim fotonima energije. Postoji još definicija fotokatalize, IUPAC ju definira kao „Katalitička reakcija koja uključuje apsorpciju svjetlosti supstratom“. Načelo fotokatalize se temelji na aktiviranju poluvodiča čestice materijala djelovanjem zračenja odgovarajuće valne duljine. Fotokatalizu možemo koristiti za uklanjanje nekolicine onečišćujućih tvari npr. alkani, alkeni, fenoli, aromati, pesticidi. Fotokatalizatore možemo definirati kao materijale koji razgrađuju štetne stvari pod utjecajem sunčeve svjetlosti koje sadrže UV zrake. Najčešće korišten fotokatalizator je TiO_2 . Između polimorfa TiO_2 , anatazna faza pokazuje najučinkovitiji fotokatalitički učinak, a taj učinak pratimo fotokatalitičkom razgradnjom površinskih mrlja. Elektronske parove i šupljine pobuđuje UV zračenje, foto-generirani elektroni proizvode anionske radikale. Šupljine stvaraju aktivne OH radikale reagirajući s vodom. Nakon čega aktivne vrste razgrađuju organske spojeve, kao što su mrlje od ulja i masti. Možemo zaključiti da se fotokatalizatori koriste zbog svoje velike oksidirajuće i reducirajuće snage kako bi razgradili organske spojeve, neugodne mirise, razgrađuju dušikov oksid NO_x , a imaju i antibakterijsko svojstvo te zbog toga služe za potpunu mineralizaciju organskih spojeva. Nekoliko fotokatalizatora poput CdS , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , ZnS itd. su proučavani, ali najbolji rezultati su postignuti s TiO_2 P25. TiO_2 P25 je trgovački naziv za proizvod praha TiO_2 koji u sebi sadrži anataz i rutil u omjeru 3:1 [14,18].

4.4.1. Heterogena fotokataliza

Heterogena kataliza je prepoznatljiva prema izvedbi fotoreaktora, koji se sastoji od izvora svjetlosti, različitih vrsta plinovitih reaktanata (plinovite onečišćujuće tvari, vodena para, kisik) i od poluvodičkog fotokatalizatora. Kako bi se osigurali što bolji rezultati provedbe ovog postupka potrebno je osigurati dobar kontakt između različitih sudionika u sustavu. Ovaj postupak uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora i potreban je kvalitetan izvor svjetlosti koji će omogućiti nastajanje parova elektron-šupljina, što je vrlo bitno za provođenje fotokatalitičke reakcije. Vidljivo je postojanje korelacije između vrste spoja koji se razgrađuje, relativne vlažnosti i stupnja pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama reaktanata. Postoji nekoliko stupnjeva heterogene reakcije [18]:

- Prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom.
- Apsorpcija UV-zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron-šupljina.
- Fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru.
- Reakcija na površini fotokatalizatora.
- Desorpcija produkata s površine katalizatora.
- Prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom.

UV zračenje

Ultraljubičasto (UV) zračenje oblik je elektromagnetskog zračenja valne duljine od 10 nm (s odgovarajućom frekvencijom oko 30 PHz) do 400 nm (750 THz), kraće od vidljivog svjetla, ali duže od X-zraka. UV zračenje prisutno je na sunčevoj svjetlosti i čini oko 10 % ukupnog izlaza elektromagnetskog zračenja iz Sunca. Proizvode ga i električni lukovi i specijalizirana svjetla, poput živih svjetiljki, svjetiljki za tamnjenje i crnih svjetala. Iako se ultraljubičasto zračenje dugovalne duljine ne smatra ionizirajućim zračenjem jer njegovim fotonima nedostaje energija za ioniziranje atoma, ono može uzrokovati kemijske reakcije i uzrokovati sjaj ili fluoresciranje mnogih tvari. Posljedično, kemijski i biološki učinci UV -a veći su od učinaka koje prouzrokuje zračenje proizvedeno toplinom, a mnoge praktične primjene UV -zračenja proizlaze iz njegovih interakcija s organskim molekulama [19].

Kratkovalno ultraljubičasto svjetlo oštećuje DNK i sterilizira površine s kojima dolazi u dodir, stoga se uspješno koristi za uklanjanje mikroorganizama, tj. virusa i bakterija iz vode. Zato se UV zračenje koristi za dezinfekciju vode. Elektromagnetski spektar ultraljubičastog svjetla se može podijeliti prema međunarodnom standardu na [19, 20]:

- UV-A- 400 – 315 nm,
- UV-B- 315 – 280 nm i
- UV-C- 280-100 nm.

Mnoge tvari u prirodi apsorbiraju više ili manje UV zračenje, dok neki mogu propustiti propustiti većinu UV zračenja. Apsorberi UV zračenja koriste se kako bi zaštitili tvari koje se lako razlažu pod utjecajem zračenja, a jedan od tih apsorbera je TiO_2 [20].

TiO₂ u heterogenoj fotokatalizi

Titanov (IV) oksid (TiO_2) je spoj atoma titana i molekule kisika, a u prirodi se nalazi u tri različite rude s visokom čistoćom, tj. udjelom TiO_2 , a to su rutil, anatas i brukit. Po prirodi, TiO_2 je kemijski inertan i ne djeluje otrovno, stabilan je pod utjecajem svjetlosti i bijele je boje (slika 5) [20].



Slika 5. Prah TiO_2 [21]

Ima sposobnost apsorpiranja UV zraka prilikom čega dolazi do oslobađanja elektrona koji kroz razne reakcije u nekom mediju stvaraju slobodne radikale koji su zaslužni razgradnju organskih tvari na H_2O i CO_2 . Anorganske tvari i teške metale također razgrađuje, ali s manjom učinkovitošću. Zahvaljujući svojstvima pronašao je svoju primjenu u širokom spektru upotrebe, a tim više jer se na tržištu javlja pod niskom cijenom [18, 20].

Koristi se [20] :

- Kao pigment tj. bojilo (za papir, plastiku itd.), proizvodnji krema za sunčanje (jer apsorbira UV zračenje),
- U zelenoj industriji u kojoj se proizvode samoočišćujuće tkanine, sredstva za poliranje, te automobilske premaze za stakla koja uklanjaju nečistoće,
- U premazivanju cesta gdje se koristi za razgradnju ispušnih plinova na manje štetne produkte,
- U solarnim ćelijama osjetljivim na boju, koje su vrsta kemijskih solarnih ćelija (poznatih i kao Graetzelova ćelija). Koristi se jer može razgraditi vodu u vodik i kisik prilikom čega se vodik može koristiti kao gorivo,
- Dodaje se u cimente, boje, prozore, pločice ili druge proizvode radi svojih svojstava sterilizacije i
- Za pročišćavanje otpadnih voda i zraka zbog visokog fotokatalitičkog potencijala.

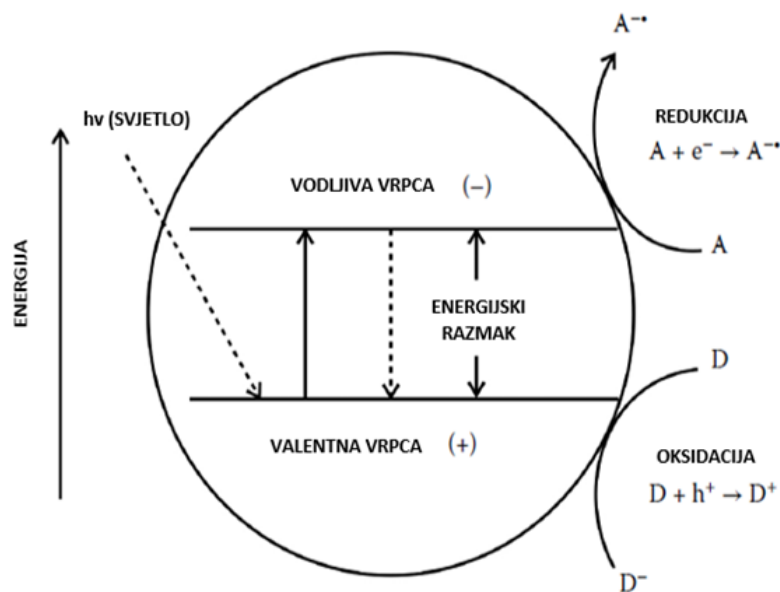
Nanočestice TiO_2 , osobito u obliku anatasa jer je on fotokatalitički aktivniji od rutila, pokazuju fotokatalitičku aktivnost pod ultraljubičastim (UV) zračenjem. Anatasni oblik apsorpcijom UV zračenja sve više gubi fotokatalitičku učinkovitost dok rutilni oblik ne podliježe takvom padu kvalitete fotokatalitičkog potencijala. Stoga je prah TiO_2 u rutilnom i anataznom obliku razvijen za fotokatalitičku upotrebu. Nanočestice, tj. prah TiO_2 se koristi jer tada ima veću površinu djelovanja, pa je tada fotokataliza učinkovitija. Poznato je da TiO_2 , kada je dopiran dušikovim ionima ili dopiran metalnim oksidom (poput volfram (III) oksida), također pokazuje ekscitaciju pod vidljivom svjetlošću. Snažan oksidacijski potencijal nastalih pozitivnih šupljina oksidira

vodu stvarajući hidroksilne radikale. Također može izravno oksidirati kisik ili organske materijale. Titanov(IV) oksid nudi veliki potencijal za sanaciju otpadnih voda zbog nekoliko čimbenika [20,21]:

- Koristi prirodni kisik i sunčevu svjetlost, te se stoga odvija u uvjetima koje pruža okoliš,
- Fotokatalizator je jeftin, lako dostupan, netoksičan, kemijski i mehanički stabilan,
- Za razliku od tehnika izravne fotolize, izbjegava se stvaranje fotocikliziranih međuprodukata,
- Pretvaranje nečistoća u CO₂ je potpuna,
- TiO₂ se može nanijeti kao tanki film na prikladnu podlogu reaktora, koji se može lako odvojiti od tretirane vode,
- Fotokatalitičko uništavanje organske tvari također se koristi u fotokatalitičkim antimikrobnim premazima, koji su tipično tanki filmovi koji se nanose na namještaj u bolnicama i na drugim površinama osjetljivim na kontaminaciju bakterijama, gljivicama i virusima.

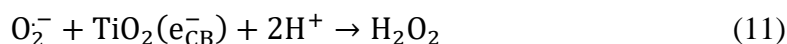
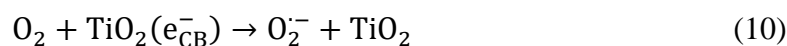
Apsorpcijom sunčevog zračenja TiO₂ koristi samo određene valne duljine UV zračenja koji je pristan u spektru sunčevog zračenja. Vrijednost energije zabranjene zone (E_g) za anatasni oblik titanovog dioksida iznosi 3,23 eV čime bi prijelaz elektrona iz popunjene valentne vrpce (CB) u praznu vodljivu vrpcu (VB) bio izazvan apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra ($300 < \lambda < 390$ nm), a vrijednost zabranjene zone (E_g) za rutilnu modifikaciju je 3,02 eV što odgovara UV dijelu spektra ($300 < \lambda < 411$ nm). Prema tome tip zračenja pogodan za izazivanje fotokatalitičkih reakcija je UV-A i UV-B [21,22].

Postoje dvije vrste fotokemijskih reakcija koje se odvijaju na površini TiO₂ nakon što je osvijetljeno ultraljubičastom svjetlošću. Jedna uključuje foto-induciranu redoks reakciju adsorbiranih tvari, dok je druga foto-inducirana hidrofilna konverzija samog TiO₂ (slika 6.).

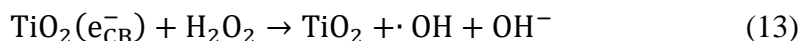
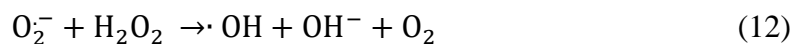


Slika 6. Mehanizam fotokatalize s TiO₂ : A- atom ili molekula koja se reducira, D- atom ili molekula koja se oksidira [14]

Na slici 6. vidimo prikaz mehanizma fotokatalize. Dakle kada se fotokatalizator ozrači svjetlom prikladne valne duljine, pobuđuje se elektron u valentnoj vrpici i odlazi u vodljivu vrpcu ostavljajući iza sebe pozitivnu rupu u valentnoj vrpici. Elektron u vodljivoj vrpici može se koristiti za smanjenje bilo kojeg supstrata, dok se šupljina u valentnoj vrpici može koristiti za oksidaciju nekih spojeva. Ukratko, stvoreni par šupljina-slobodni elektron nadalje u interakciji s okolišnim medijem dovodi do stvaranje $\text{OH}\bullet$ radikala i to nizom reakcija. Fotogenerirani parovi elektrona-šupljina (e^- - h^+) su zarobljeni na površini TiO_2 . Ovi e^- - h^+ parovi se rekombiniraju unutar 10 ns, ali nakon 250 ns formiranja, preostali fotogenerirani parovi e^- - h^+ su zarobljeni na površini TiO_2 . Ti elektroni reduciraju O_2 na superoksidni ion (O_2^-) koji daljnjom redukcijom stvara H_2O_2 . Ovaj postupak sprječava rekombinaciju para elektrona-šupljina [14].



Kada H_2O_2 reagira sa superoksidnim ionima, to može povećati brzinu fotodegradacije. Kao produkte dobivamo hidroksilne ione, hidroksilne radikale i kisik ili se H_2O_2 reducira u hidroksilne ione i radikale s elektronima iz vodljive vrpce [14].

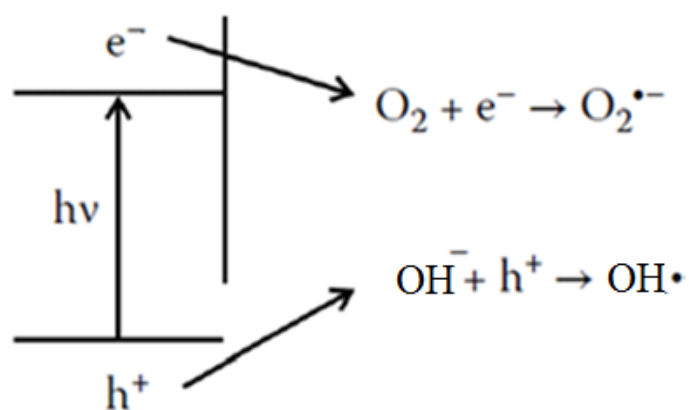


Pozitivna šupljina u valentnoj vrpici reagira s hidroksilnim ionima stvarajući $\cdot\text{OH}$ radikale. Oksidativno razlaganje vode također stvara $\cdot\text{OH}$, dok rekombinacija $\cdot\text{OH}$ radikala dovode do proizvodnje H_2O_2 u aerobnim uvjetima [14].



Za kvalitetnije razumijevanje mehanizma fotokatalitičkih reakcija s TiO_2 , procese možemo podijeliti na 3 koraka: oksidacija, ubrizgavanje elektrona i redukcija fotokatalitičkih degradacija: [14]

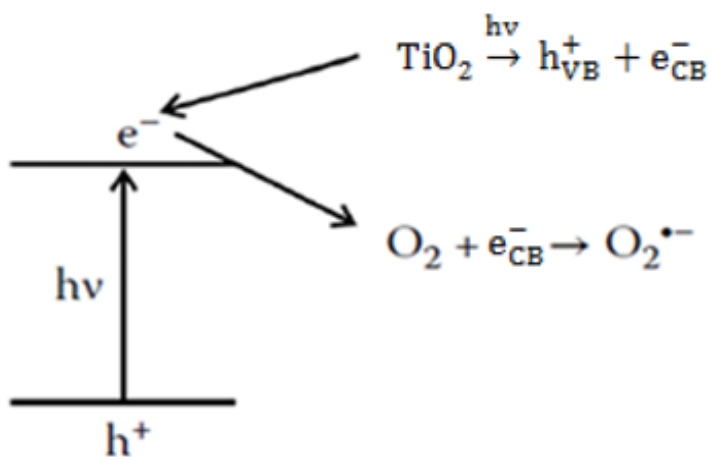
- 1) Oksidacija je uobičajeni proces fotokatalitičke razgradnje organskih spojeva i prikazana je slikom 7.



Slika 7. Prikaz oksidacije hidroksid iona i redukcije kisika[14]

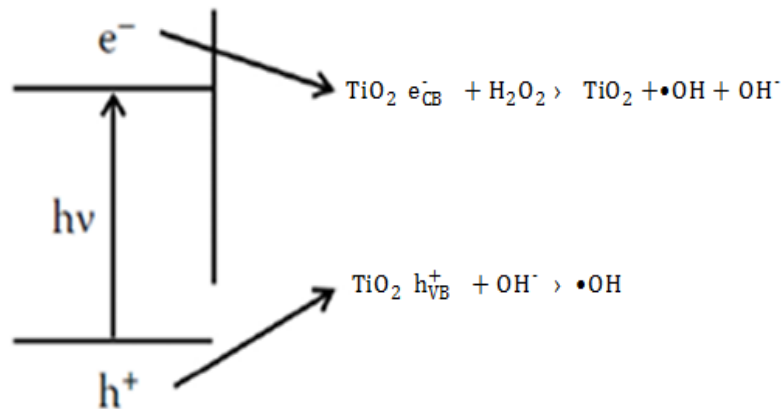
Kisik koji stupa u reakciju sa slobodnim elektronom dolazi iz vode, a hidroksid ion koji reagira s nastalom šupljinom u valentnoj vrpri nastaje u reakcijama (12) i (13) ili ionizacijom vode.

- 2) Ubrzavanje elektrona (slika 8.) je spektralna senzibilizacije koja se opaža na mokrom solarnom tipu stanica.



Slika 8. Prikaz nastajanja elektrona i apsorpcije elektrona od molekule kisika [14]

- 3) Oksidacija i redukcija u kojem jedan dio služi kao akceptor elektrona koji se reducira i na taj način potiskuje rekombinacije između elektrona i pozitivne rupe (slika 9.).



Slika 9. Prikaz redukcije H_2O_2 i oksidacije OH^- [14]

U reakcijama koje prikazuje slika 9., akceptor elektrona je vodikov peroksid (H_2O_2), a elektron donor je hidroksid ion (OH^-) čime dolazi do redukcije H_2O_2 u $\text{OH}\bullet$ radikal i OH^- ion te oksidacije OH^- iona u $\text{OH}\bullet$ radikal.

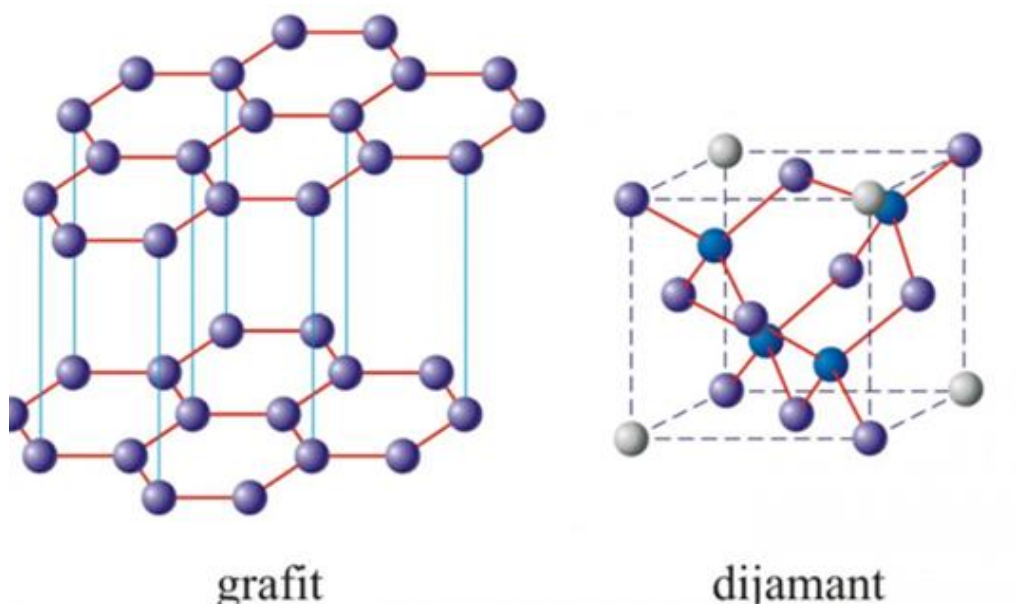
4.4.2. Homogena fotokataliza

U homogenoj katalizi se podrazumijeva reakciju svih sudionika u jednoj fazi, ta je faza obično tekuća. Nekolicina poznatih homogenih katalizatora jesu: Brønsted i Lewisove kiseline i baze, metalni kompleksi, metalni ioni, organometalni kompleksi, organske molekule, enzimi, umjetni enzimi itd. U današnje vrijeme homogena kataliza se restriktivno koristi, tj. odnosi se na katalizu s organometalnim i koordinacijskim kompleksima. Ova vrsta katalize je najviše puta primjenjivana u industriji u posljednje vrijeme. Jedna od važnijih stvari koje se promatraju tokom ovog procesa jest proučavanje učinka liganada, jer se brzina i selektivnost određenog postupka mogu optimizirati na željenu razinu pravilnom kontrolom liganada. Nekad je vrlo jasno koji će čimbenici utjecati na optimizaciju procesa, ali njihov učinak nije uvijek lako predvidjeti [14].

5. GRAFEN OKSID

5.1. Grafit

Grafit je jedan od kristalnih oblika ugljika. U prirodi su najčešći oblici ugljika upravo grafit ili dijamant, a njihovi kristalni oblici određuju njihova svojstva. Atomi ugljika u dijamantnoj strukturi su u sp^3 konfiguraciji sa sigma vezama, te veze su poredane u tetraedarsku rešetku sa svim duljinama kovalentnih veza 1,54 Å. Ova čvrsta struktura je razlog zašto je dijamant jedan od najtvrdih prirodnih materijala. Usporedno s dijamantom grafit je vrlo mekan materijal. Njegova struktura je u slojevima sp^2 hibridiziranih atoma ugljika u ravnim šesterokutnim prstenima, ti su slojevi udaljeni 3,35 Å, sa duljinom veze kovalentnog sigma tipa ugljik-ugljik u sloju je 1,42 Å. Preostale p orbitale u grafitu su delokalizirane veze koje se protežu okomito na ravnine što uzrokuje slabe Van der Waahlsve privlačne sile. Obje strukture kao što je prikazano na slici 10 imaju svoje zanimljive sposobnosti [23].



Slika 10. Strukturna razlika između dijamanta i grafita [24]

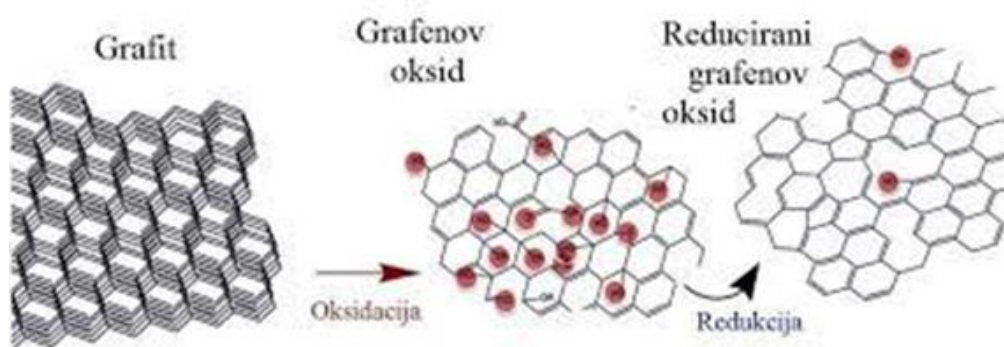
5.2. Grafen

Neka od njegovih poželjnih svojstava su: visoka mehanička čvrstoća, električna vodljivost, stvaranje molekularnih barijera itd. No kako uz sva poželjna svojstva postoje ona zbog kojih se rad s čistim grafenom otežava, a to su: slaba topljivost, teška sinteza i aglomeracija u otopini djelovanjem Van der Waalsovih sila. Za postizanje željene strukture i svojstava sintetskog grafena sve ovisi o veličini, obliku i funkcionalnim skupinama koje su vezane na površinu materijala [25].

5.3. Grafen oksid

Grafen oksid ima heksagonalnu ugljičnu strukturu i također sadržava razne kisikove funkcionalne skupine poput hidroksilne (-OH), alkoksi (C-O-C), karbonilne (C=O) i karboksilne (C-O-O-H). Ove skupine pružaju grafenu jednostavnost sinteze što pridonosi većoj topljivost i mogućnosti površinske funkcionalizacije u odnosu na grafen tako stvarajući mogućnosti za uporabu kod nanokompozitnih materijala. GO može biti tretiran raznim metodama za sintezu reduciranog grafen oksida (rGO) u kojima se nastoji smanjiti broj skupina kisika i postići svojstva bliža onima čistog, netaknutog grafena. Gusto nabijeni atomi ugljika sp^2 služe kao savršena barijera za molekule plina, što se pokazalo idealno za njegovu uporabu prilikom odabira materijala za pakiranje. No ne koristi se samo za zaštitu dobara prilikom pakiranja, može se koristiti i za zaštitu osjetljivih električnih uređaja, čak i za stvaranje materijala otpornih na koroziju. Zbog tih razloga sadržaj punila u nanokompozitima može se koristiti za podešavanje selektivnosti molekula određene veličine radi stvaranja vrhunskih membranskih tehnologija. Nadalje njegova jedinstvena toplinska, električna i hidrofilna svojstva mogu biti veoma korisna za materijale koji reagiraju na podražaje [25].

Grafen oksid ima slojevitú strukturu koja je slična grafitnoj, no glavna je razlika u tome što je u GO ravnina atoma ugljika obogaćena kisikovim funkcionalnim skupinama. Te skupine u GO povećavaju međuslojnu udaljenost kao što čine i atomske slojeve hidrofilnima. List grafena se sastoji od trigonalno vezanih atoma ugljika sp^2 hibridizacije. Zbog deformacije u strukturi i prisutnosti kovalentno vezane funkcionalne skupine listići GO su atomski grubi. Iako zbog navedene deformacije u kojoj su atomi ugljika povezani za funkcionalne skupine blago pomaknuti očuvan je oblik rešetke u obliku pčelinjih saća nalik grafenu. Tako je i veličina ćelije GO slična onoj od grafena. GO dakle sadrži oksidirana područja s funkcionalnim skupinama koje sadrže kisik u kombinaciji s neoksidiranim regijama u kojima većina ugljikovih atoma sačuvala sp^2 hibridizaciju. Nadalje, GO ima dvije najvažnije karakteristike: 1. može se proizvesti korištenjem jeftinog grafita kao sirovine te primjenom isplativih kemijskih metoda koje imaju visok stupanj proizvodnje, 2. jako je hidrofilan i može tvoriti stabilne vodene koloide kako bi olakšao stvaranje makroskopskih konstrukcija jeftinim i jednostavnim rješenjima [26].



Slika 11. Ilustrirani prikaz grafita oksidiranog u grafen oksid [27]

5.3.1. Mehanička svojstva grafen oksida

Jednoslojni čisti grafen ima nekolicinu poželjnih svojstava koja se kasnije pokušavaju dobiti u mješavinama GO i rGO. No njihova svojstva ne mogu biti jednaka kao u čistog grafena jer ovise o broju funkcionalnih grupa i defekata koji su zaostali nakon oksidacije ili drugih postupaka prerade. Tako je jedno od poželjnih svojstava čistog grafena njegova čvrstoća loma od 42 N / m, Youngov modul od 1,0 TPa , vlačna čvrstoća od 130,5 GPa i niska čvrstoća loma od $4,0 \pm 0,6 \text{ MPa m}^{1/2}$.

5.3.2. Električna svojstva grafen oksida

Neka od važnijih električnih svojstava grafena jesu njegova elektroprovodljivost s velikom mobilnošću elektrona od $25 \text{ m}^2 / \text{Vs}$ i električne vodljivosti od 6500 S / m . Grafen se sastoji od 2D slojeva sp^2 ugljika debljine jednog atoma. Zbog svojih poželjnih električnih svojstava pokazalo se da grafen uvelike poboljšava električnu provodljivost kod polimera s malim sadržajem punila npr. $0,1 \text{ S / m}$ pri 1 vol.% u polistirenu. Prilikom proizvodnje GO u procesu se prekidaju sp^2 vezne orbitale grafena, a potom dodatkom obilja površinskih grupa koje onda inhibiraju njegovu električnu vodljivost dajući GO električnu otpornost od $1,64 \times 10^4 \Omega\text{m}$. Uslijed redukcije električna provodljivost GO se može uvelike poboljšati te se može poboljšati na nekoliko redova veličine s vodljivošću u rasponu od $0,1 \text{ S / m}$ do $2,98 \times 10^4 \text{ S / m}$. Za razliku od mehanički eksfoliranog grafena električni transport u rGO se odvija skokom elektrona.

5.3.3. Toplinska svojstva grafen oksida

Sintetiziran GO iz grafita ima nisku toplinsku provodljivost od $0.5\text{-}1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ što ga isključuje za primjene koje zahtijevaju dobra toplinska svojstva. No za razliku od GO, grafen se pokazao da ima jednu od najviših unutarnjih provodljivosti materijala usporedno sa svim poznatim materijalima s toplinskom provodljivošću od ~ 3000 do 5000 W / mK . Redukcija GO je ključna za ugradnju GO u polimere kako bi im se poboljšala toplinska provodljivost [25].

5.3.4. Redukcija grafen oksida

Oksidirani slojevi se mogu ukloniti u vodi pod utjecajem ultrazvuka. Nakon pilinga ultrazvukom ako je ostao samo jedan ili nekoliko listića ugljikovih atoma poput grafena tada te listove možemo nazvati reducirani grafen oksid [26].

Glavni cilj prilikom redukcije oksida grafena jest stvaranje materijala koji je netopiv u vodi. Redukcija se može postići toplinski, elektrokemijski i kemijski [23]. Dakle prilikom redukcije GO bitan je omjer C / O krajnjeg proizvoda kao i selektivnost prilikom uklanjanja jedne vrste kisikovih skupina (hidroksilona, karboksiln). Također je vrlo važno zacjeljivanje površinskih nedostataka GO nakon oksidacije, odabir „zelenih“ redukcijskih sredstava, održavanje ili poboljšavanje željenih fizikalnih i kemijskih svojstava GO (mehanička čvrstoća, vodljivost, optička svojstva, topljivost, disperzibilnost, itd.). rGO se može sintetizirati fotokataliziranim reakcijama, redukcijom GO pomoću UV svjetla u prisutnosti katalizatora TiO_2 [25].

Reducirani GO (rGO) listići se smatraju jednom vrstom kemijski derivata grafena i poznati su kao rGO. Postoji još imena za rGO poput funkcionaliziranog grafena, kemijski modificiranog grafena, kemijski konventirani grafen ili reducirani grafen [26].

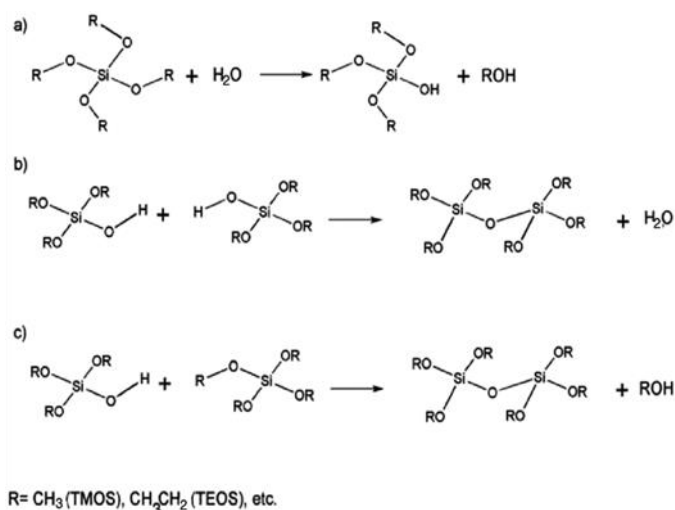
5.3.5. Membranska svojstva grafen oksida

Grafen oksid je nastao od oksidirajućeg grafita koji ga čini hidrofilnim i topljivim u vodi zbog dodatka kisikovih funkcionalnih skupina. No ako se planira koristiti za pročišćavanje vode potrebno je provesti toplinsku obradu grafen oksida kako bi se uklonile kisikove funkcionalne skupine tako ga čineći manje hidrofilnim. Postupak toplinske obrade se treba provoditi s oprezom zbog eksplozivnog ponašanja već od 150 °C. Ako su membrane od čistog grafen oksida vodena para prolazi kroz membranu neometano dok kod reduciranog grafen oksida se na 250 °C blokiraju [23].

Zbog svoje stabilnosti u vodi i visoke propustljivosti GO membrane se smatraju jednim od obećavajućih materijala u budućnosti pročišćavanja vode. Zbog ovih osobina zabilježen je značajan napredak u unapređivanju razvoja membrana s visokim stupnjem propusnosti uz održavanje visokih stopa odbacivanja neželjenih tvari. Membrane GO imaju poteškoće u nekim aspektima prerade vode kao što je desalinizacija. Problem nastaje kada u suhim i hidratiziranim uvjetima razmak GO slojeva nabubri. Zbog toga dolazi do slabog odbacivanja soli kroz GO membrane zato što su promjeri hidratiziranih iona soli manji od hidrirane vrijednosti. Zato se kontrolira razmak međuslojne udaljenosti što rezultira vrlo niskim stopama propusnosti za soli [25].

6. SOL GEL METODA

Sol-gel sinteza je najraširenija metoda za pripremu TiO_2 nanomaterijala zbog svoje jednostavne primjene, rukovanja, umjerenih reakcijskih uvjeta i skalabilne proizvodnje. Prilikom tipičnog sol-gel procesa, monomeri koji su obično anorganske metalne soli ili metalni organski spojevi poput metalnih alkoksida, bit će pretvoreni u koloidnu otopinu ili sol. Sol nastaje iz reakcije hidrolize i polimerizacije monomera, djeluje kao prethodnik integrirane mreže ili gela, diskretnih čestica ili mrežnih polimera. Polimerizacija i gubitak otapala dovode do prijelaza iz tekuće sol u čvrstu gel fazu. Sol-gel materijali su stoga metastabilne čvrste tvari nastale u kinetički kontroliranim reakcijama iz molekularnih prekursora, koji grade blokove za kasnije materijale. Neposredna posljedica je da svi parametri reakcije, uključujući svojstva prekursora, imaju odlučujući značajan utjecaj na strukturu, a time i na svojstva sol-gel materijala [28]. Prikaz sol-gel sinteze dan je na slici 12.



Slika 12. Sol-gel sinteza: a) hidroliza, b) kondenzacija vode, c) kondenzacija alkohola [29]

Sol je stabilna suspenzija koloidnih čestica (nanočestica) u tekućini. Čestice mogu biti amorfne ili kristalne, a mogu imati guste, porozne ili polimerne podkonstrukcije. Polimerna podkonstrukcija može biti posljedica agregacije subkoloidnih kemijskih jedinica [28].

Gel se sastoji od porozne, trodimenzionalno kontinuirane čvrste mreže okružujući i podupirući kontinuiranu tekuću fazu ("mokri gel"). Gel nastaje zbog stvaranja kovalentnih veza između čestica sol. Stvaranje gela može biti reverzibilno kada su u pitanju druge veze, npr Van der Waalove privlačne sile ili vodikove veze. Struktura gel mreže ovisi u velikoj mjeri o veličini i obliku čestica soli [28].

Prekursori za proces mogu biti anorganske metalne soli i metalni alkoksidi $\text{M}(\text{OR})_n$. Molekule alkoksida postoje kao vrste molekula s niskom masom, obično su to monomeri ili mali oligomeri, ovisno o korištenim alkosidima, otapalu i drugim faktorima. Polimerizacija ovih vrsta događa se hidrolizom vrste $\text{M}-\text{OR}$ i reakcijama polikondenzacije koje uključuju rezultirajuću $\text{M}-\text{OH}$ skupinu. Voda djeluje kao "inicijator" i obično se dodaje izvana. Voda se

također može generirati in-situ reakcijama kondenzacije, poput stvaranja estera kondenzacijom karboksilnih kiselina i alkohola. Kiseline ili baze se koriste kao katalizatori ovih reakcija [28].

Reakcija metalnih alkoksida s vodom osigurava reakciju hidrolize:



Prilikom ovog procesa moramo biti vrlo pažljivi jer i najmanji tragovi vlage su dovoljni da izazovu predhidrolizu i nepoželjno taloženje hidroksida.

Sinteza se odvija prema sljedećim reakcijama kondenzacije:



Produkti reakcija kondenzacije mogu biti alkohol, voda ili oboje, ovisno o upotrijebljenom alkoksidu. Tako se M-O-M veze mogu formirati tijekom reakcija kondenzacije koje se javljaju pomoću prekursora, alkoksida ili koloidnog oksida.

Reakcija sinteze silicijevog dioksida prikazana je na sljedećom reakcijom:



Sol-gel se naziva hidrolitičkim procesom kada je voda korištena kao otapalo ili je nastala in-situ tijekom reakcija kondenzacije i ona je kao takva donor kisika. Postoji još i bezvodni, tj. nehidrolitički sol-gel i javlja se kada su organska otapala (alkoksidi, acetilacetoni, itd), reagiraju s donatorima kisika (metalni alkoksidi, eteri, alkoholi, acetati, aldehidi, ketoni, itd) [30].

7. EKSPERIMENTALNI DIO

7.1. Materijali

Korišteni pribor, kemikalije, oprema i instrumenti:

- Destilirana voda,
- Titanov (IV) oksid (Aeroxide® P25, Evonik, Njemačka),
- Grafen oksid (Fakultet za tehnologiju polimerov, Slovenija),
- Etanol (Kemika, Hrvatska),
- Octena kiselina (Kemika, Hrvatska),
- TEOS tj. Tetraetoksisilan (VWR Cemical, SAD),
- Staklene mrežice (Kelteks, CM 300/300, $\rho = 610 \text{ g/m}^2$)

Uređaji i aparati korišteni za pripremu otopina

- Ultrazvučna kupelj (snaga 120 W, frekvencija 40kHz),
- Analitička laboratorijska vaga,
- Elektromagnetna miješalica s ugrađenim grijačem,
- Mehanička miješalica,
- Laboratorijski sušionik,
- Peristaltičke pumpe (protok $Q_v = 48 \text{ cm}^3 / \text{min}$),
- UV lampa (snaga 26W, UV-B 2%)
- Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)
- Spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području (UV-VIS)

Ekperiment je proveden u nekoliko faza. Prva faza jest priprema staklenih mrežica koje se izrezuju u oblik određenih dimenzija (cca 4,5 cm x 17,5 cm). Nakon toga započinje priprema suspenzije fotokatalizatora, titanovog (IV) oksida i titanovog (IV) oksida s grafen oksidom. Nakon pripreme suspenzije korištenjem sol-gel metode, suspenzija se nanosi na staklene mrežice koje preuzimaju ulogu nosača. Nadalje slijedi sušenje nosača u laboratorijskom sušioniku te određivanje njihove mase vaganjem. Posljednja faza je ispitivanje učinkovitosti uklanjanja farmaceutika (u ovom slučaju salicilne kiseline) iz vode primjenom fotokatalize i promatranje učinka starenja nosača na uspješnost pročišćivanja vode.

7.2. Provođenje eksperimenta

Prvi korak pri izvođenju eksperimenta jest izrezivanje staklenih mrežica. Staklene mrežice se režu na trake prema dimenzijama fotokatalitičkog reaktora (4,5 cm x 17,5 cm). Kako se staklena vlakna u mrežici ne bi raspršila tokom korištenja potrebno je nanesti sloj silikona na rubove traka tj. nosača. Nakon toga slijedi sušenje mrežica kako bi se silikon u potpunosti osušio, taj proces se provodi na sobnoj temperaturi nekoliko dana. Mrežice je potrebno označiti, u ovom slučaju sa spajalicama različitih boja i nakon toga se važu na analitičkoj vagi.

Nakon uspješne pripreme nosača, potrebno je provesti imobilizaciju fotokatalizatora TiO_2 za što je potrebna priprema otopine fotokatalizatora koji se potom nanosi sol-gel metodom. Za pripremu fotokatalizatora potrebno je odvagati 4g TiO_2 . Otopina se priprema tako da se u čašu dodaje destilirana voda i etanol u omjeru 1:1 (200 cm^3). Potrebno je izvagati 0,2 g grafen oksida koji se potom dodaje odvaganom TiO_2 ostavljajući jednu čašu s čistim TiO_2 . Dobivena je koncentracija grafen oksida od 5 % prema TiO_2 . Zatim se u mješavine grafen oksida i TiO_2 dodaje destilirana voda i etanol u omjeru 1:1. Homogenizaciju ove mješavine se provodi u magnetnoj miješalici cca 15 minuta nakon čega otopina odlazi u ultrazvučnu kupelj na cca 3 min s frekvencijom od 40kHz. Dobivene homogenizirane otopine se stavljaju na elektromagnetne miješalice s ugrađenim grijačem. Potrebno je napraviti korekcije pH vrijednosti pomoću octene kiseline do 1,5. Slijedeći korak je dodavanje po 10 cm^3 tetraetoksisilana (TEOS-a) koji u ovom slučaju ima ulogu veziva. Miješanje se nastavlja u trajanju od 1 h na temperaturi od 50°C . Otopine se na kraju hlade i prelijevaju u kadice kako bi se olakšalo uranjanje pripremljenih nosača. Nosače je potrebno uroniti s obje strane, potom se vade van na aluminijsku foliju i kao takve odlaze na sušenje na temperaturu od 70°C u vremenskom periodu od 30 minuta. Nakon što se nosači osuše, proces uranjanja i sušenja se ponavlja još 4 puta pri istim uvjetima. Suhi nosači se ostavljaju na zraku u periodu od 7 dana nakon čega se ispiru destiliranom vodom i ponovno suše. Nosači se ponovno važu, ali ovog puta se određuje masa fotokatalizatora.



Slika 12. Prikaz staklene mrežice sa imobiliziranim TiO_2 slojem



Slika 13. Prikaz staklene mrežice sa imobiliziranim TiO₂ slojem + grafen oksid

7.3. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava

Fotoreaktor prikazan na slikama se sastoji od posude za ulaganje nosača-mrežica načinjen od pleksiglasa, UV lampa koja simulira sunčevo zračenje, 2 peristaltičke pumpe, transformator i sklopka.



Slika 13. Prikaz dijelova fotoreaktora, 1. Peristaltičke pumpe, 2. Transformator, 3. Sklopka



Slika 14. Prikaz glavnog dijela fotoreaktora, UV lampa

Pripremljena staklena mrežica se stavlja u posudu preko koje se ulijeva 100 cm^3 otopine $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ salicilne kiseline. Nakon dodavanja otopine potrebno je upaliti pumpe kako bi se omogućio protok otopine kroz fotoreaktor. Prvi uzorak se uzima automatskom pipetom. Reaktor se pokriva kutijom kako bi se što bolje simulirali uvjeti bez sunčevog zračenja, otopina tada cirkulira 30 min u potpunom mraku nakon čega se uzima drugi uzorak. Poslije uzimanja uzoraka, kutija se otklanja i slijedi postavljanje simuliranog izvora sunčevog zračenja, koji je u ovom slučaju UV lampa. Lampa se postavlja tik iznad reaktorske posudice, nakon čega slijedi uzimanje uzoraka svakih 15 min, po dva puta, potom uzimanje uzoraka svakih pola sata po tri puta. Pri završetku uzimanja uzoraka potrebno je ugaziti pumpe, maknuti nosač i otopinu. Posuda reaktora se ispiru destiliranom vodom i postupak ponavljamo za sve preostale pripremljene mrežice.

7.4. Skenirajući elektronski mikroskop, SEM

Kao i kod svakog mikroskopa primarna funkcija skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) jest ta da služi za uvećavanje malenih pojedinosti ili predmeta koji inače nisu vidljivi ljudskom oku. SEM to radi pomoću elektronskog snopa, slike se dobivaju skeniranjem elektronskog snopa velike energije na površini uzorka. Zbog svoje manje valne duljine elektroni mogu razlučiti sitnije značajke ili pojedinosti materijala. Suvremeni SEM-ovi mogu povećati objekte do milijun puta od njihove izvorne veličine i može razlučiti značajke manje od 1 nm u dimenziji. Interakcija elektronskog snopa s uzorkom emitira x-zrake s jedinstvenom energijom koja se može detektirati kako bi se odredio sastav materijala koji se ispituje. Stoga SEM

koristimo kao alat za karakterizaciju materijala koji pruža informacije o površinskoj strukturi, sastavu i nedostacima materijala te nam omogućava promatranje površine materijala na submikronskoj i nanorazini [31]. Korišteni skenirajući elektronski mikroskop prikazan je na slici 15. Za potrebe ovog eksperimenta SEM smo koristili kako bismo dobili uvid u mikrostrukturu nosača tj. staklene mrežice te staklene mrežice s imobiliziranim TiO_2 kao i mrežice s imobiliziranim TiO_2 / GO. Mrežice su naparene Au/Pd slojem, skenirane su pod povećanjem od 1000 puta.



Slika 15. Prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) [32]

7.5. Spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području, UV/VIS

UV/VIS spektrofotometar jedan je od najjednostavnijih i najekonomičnijih metoda za ispitivanje koncentracija tvari u otopini. Spektar je grafički prikaz količine svjetlosti količine svjetlosti koju apsorbira ili propušta tvar u funkciji valne duljine. UV spektrofotometar mjeri apsorpciju ili propusnost iz UV područja koje ljudsko oko ne može vidjeti [33]. U ovom smo radu koristili UV/VIS spektrofotometar kako bismo ispitali fotokatalitičku razgradnju salicilne kiseline. UV/VIS spektrofotometar prikazan je na slici 16.



Slika 16. UV/VIS spektrofotometar [34]

7.6. Priprema fotokatalizatora za starenje

Ispitivanje utjecaja starenja na fotokatalizator pratilo se starenje fotokatalizatora na zraku i u vodi što je prikazano na slikama 17 i 18. Fotokatalizatorima su ispitana početna svojstva te svojstva nakon 6 mjeseci da bi se mogla napraviti usporedba kao i utvrditi posljedice starenja na učinkovitost fotokatalizatora.



Slika 17. Simulacija starenja fotokatalizatora u vodi



Slika 18. Simulacija starenja fotokatalizatora na zraku

8. REZULTATI I RASPRAVA

U tablicama 2 i 3 prikazane su mase čistih mrežica kao i mase mrežica s imobiliziranim slojem fotokatalizatora TiO_2 . na početku i na kraju eksperimenta (nakon 6 mjeseci).

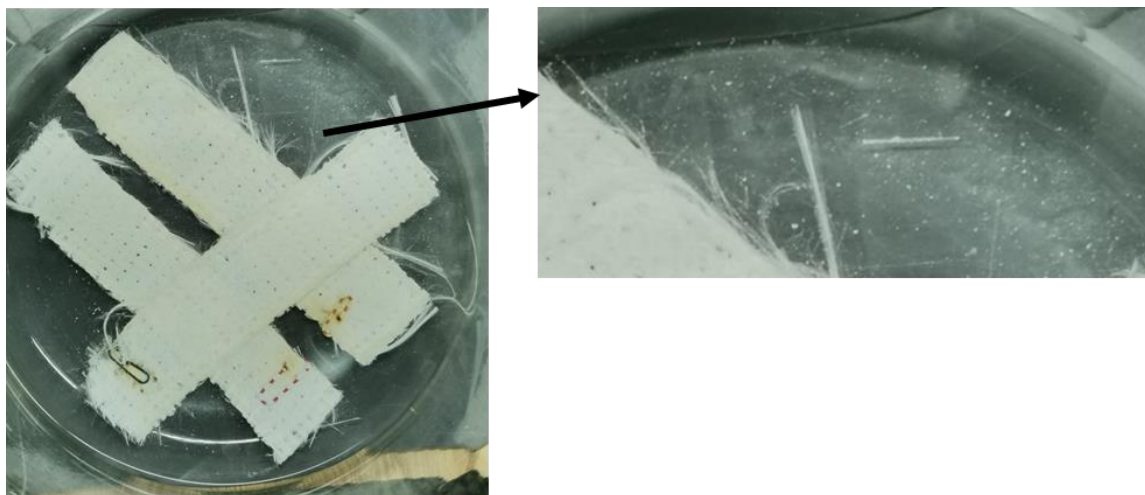
Tablica 2. Početne mase mrežica i TiO_2 sloja

TiO_2, početak eksperimenta			
Medij	m(čiste mrežice), g	m(mrežice+TiO_2),g	m(sloja),g
Voda	6,8542	7,1283	0,2741
Voda	5,6875	5,9564	0,2689
Voda	5,7528	5,9986	0,2458
Zrak	7,2008	7,4947	0,2939
Zrak	4,5339	4,7438	0,2099
Zrak	5,2807	5,5279	0,2472

Tablica 3. Masa mrežice i TiO_2 sloja nakon starenja

TiO_2, kraj eksperimenta			
Medij	m(čiste mrežice), g	m(mrežice+TiO_2),g	m(sloja),g
Voda	6,8542	6,9911	0,1375
Voda	5,6875	5,9418	0,2543
Voda	5,7528	5,9765	0,2237
Zrak	7,2008	7,4943	0,2935
Zrak	4,5339	4,7435	0,2096
Zrak	5,2807	5,5275	0,2468

Iz rezultata u tablicama 2 i 3 možemo vidjeti da se masa imobiliziranog sloja TiO_2 neznatno promijenila prilikom starenja na zraku. Uzrok tomu možemo pripisati vlažnost zraka ili pak grešci pri vaganju. Promijene prilikom starenja u vodi su nešto drugačije, vidljivo je da se masa sloja TiO_2 fotokatalizatora smanjila nešto više nego na zraku. Uzrok tomu jest otpadanje sitnih slojeva TiO_2 tokom izloženosti u vodi koji kao takvi zaostaju u čaši nakon vađenja mrežica. Prikaz otpadanja spomenutih slojeva fotokatalizatora TiO_2 je uvećano prikazan na slici 19.



Slika 19. Uvećan prikaz otpadanja imobiliziranog TiO₂ sloja sa staklene mrežice

U tablici 4. i 5. kao i u prethodnim tablicama navedene su mase čistih mrežica i mase mrežica s imobiliziranim slojem TiO₂ i grafen oksida u vodi i na zraku.

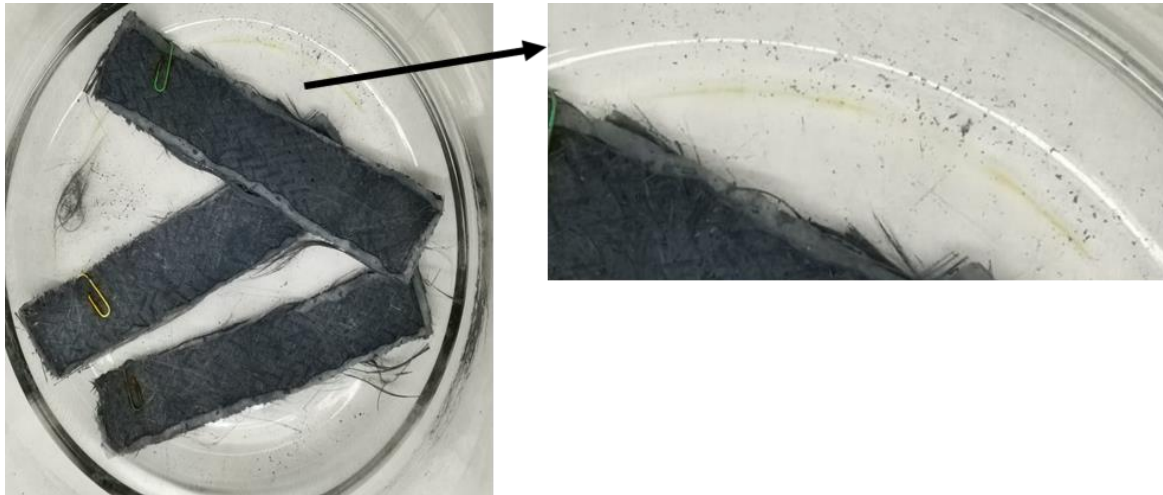
Tablica 4. Početne mase mrežica TiO₂/ GO sloja

TiO₂/GO, početak eksperimenta			
Medij	m(čiste mrežice), g	m(mrežice+TiO₂/GO),g	m(sloja),g
Voda	6,4630	6,7702	0,3072
Voda	5,3671	5,6745	0,3074
Voda	6,6965	7,0166	0,3201
Zrak	6,0604	6,4520	0,3916
Zrak	5,6238	5,8895	0,2657
Zrak	6,7078	7,0166	0,2853

Tablica 5. Mase mrežica TiO₂/GO sloja nakon starenja

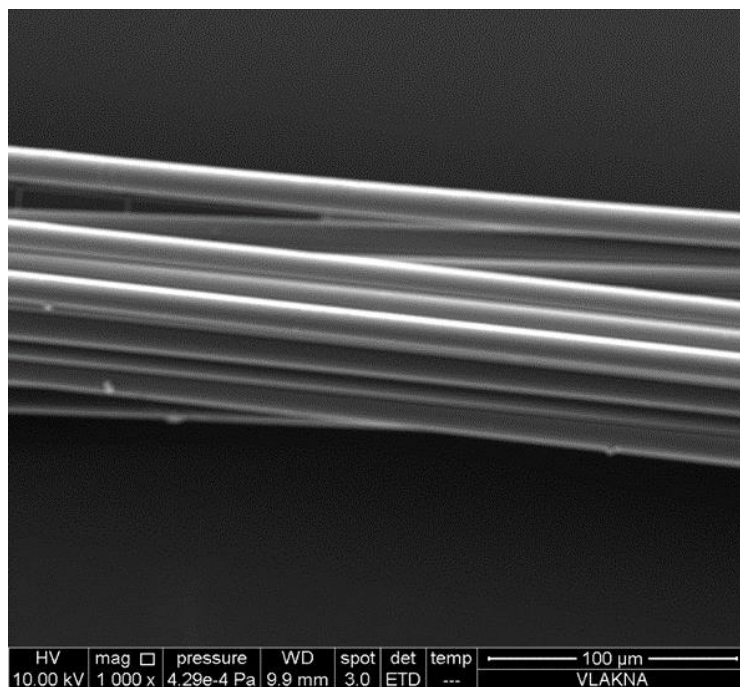
TiO₂/GO, kraj eksperimenta			
Medij	m(čiste mrežice), g	m(mrežice+TiO₂/GO),g	m(sloja),g
Voda	6,4630	6,6610	0,1980
Voda	5,3671	5,5584	0,1913
Voda	6,6965	6,9023	0,2058
Zrak	6,0604	6,3680	0,3076
Zrak	5,6238	5,7759	0,1521
Zrak	6,7078	6,8338	0,1260

Kao i u prethodnom slučaju starenje na zraku donosi neznatne gubitke mase, dok starenje u vodi bilježi malo veće promijene mase nego li na zraku. To također možemo pripisati otpadanju sloja fotokatalizatora TiO₂/GO u vodi što je uvećano prikazano na slici 20.

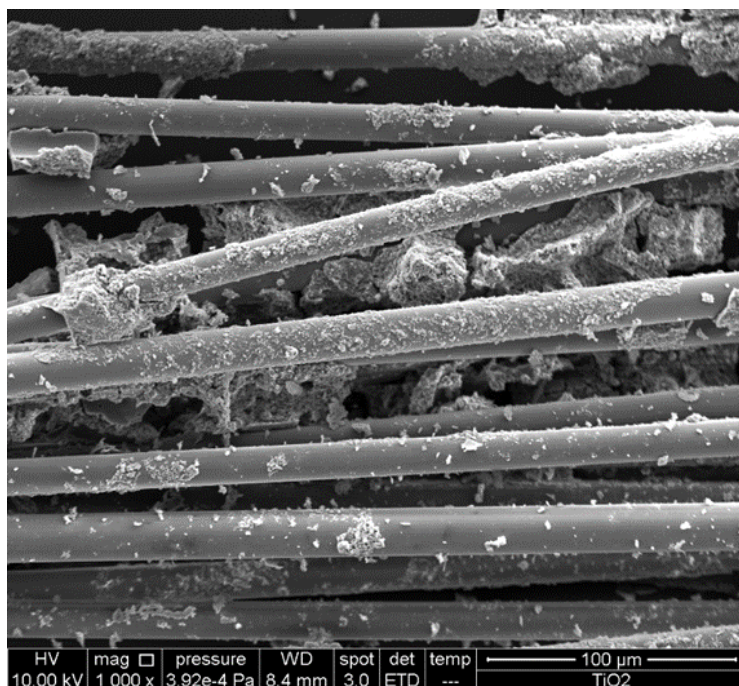


Slika 19. Uvećan prikaz otpadanja imobiliziranog TiO_2 i grafen oksid sloja sa staklene mrežice

Na slikama 21, 22 i 23 dobivene SEM-om su prikazane mrežice.

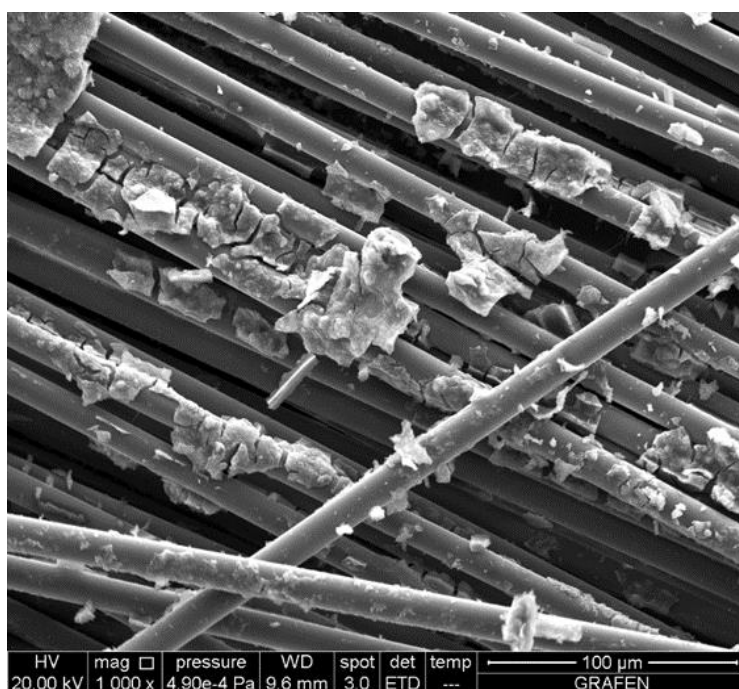


Slika 21. Prikaz vlakna čiste mrežice pod povećanjem od 1000 puta



Slika 22. Prikaz vlakana staklene mrežice sa slojem TiO_2 pod povećanjem od 1000 puta

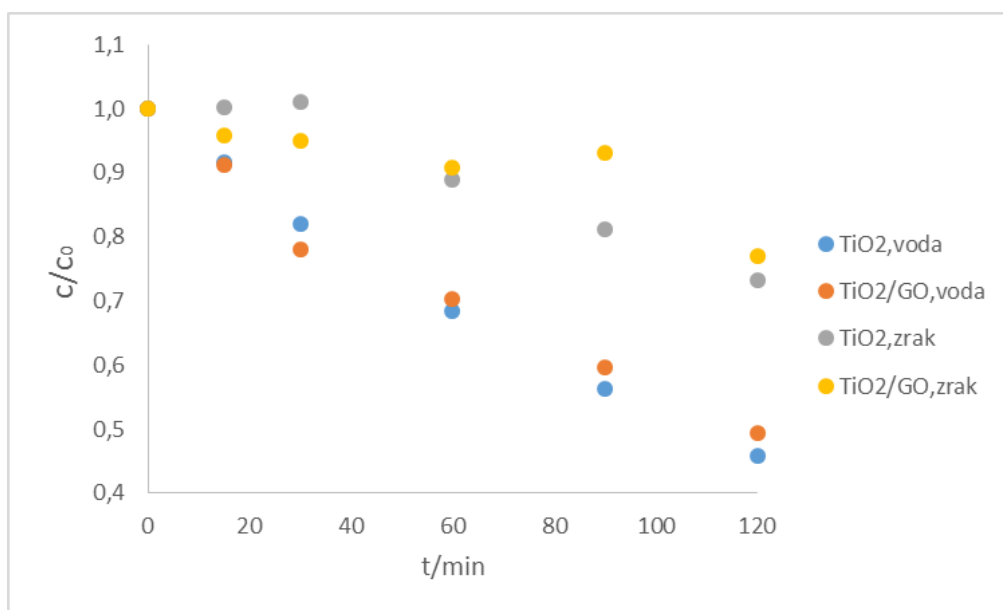
Na slici 22 vidljivo je da se TiO_2 sloj nije u potpunosti jednolično dispergirao po površini staklene mrežice tj. nosača, što kao rezultat može imati gubitak mase sloja prilikom starenja u vodi, ali i slabijim fotokatalitičkim svojstvima razgradnje salicilne kiseline od očekivanih.



Slika 23. Prikaz vlakana staklene mrežice sa slojem TiO_2 i grafen oksida pod povećanjem od 1000 puta

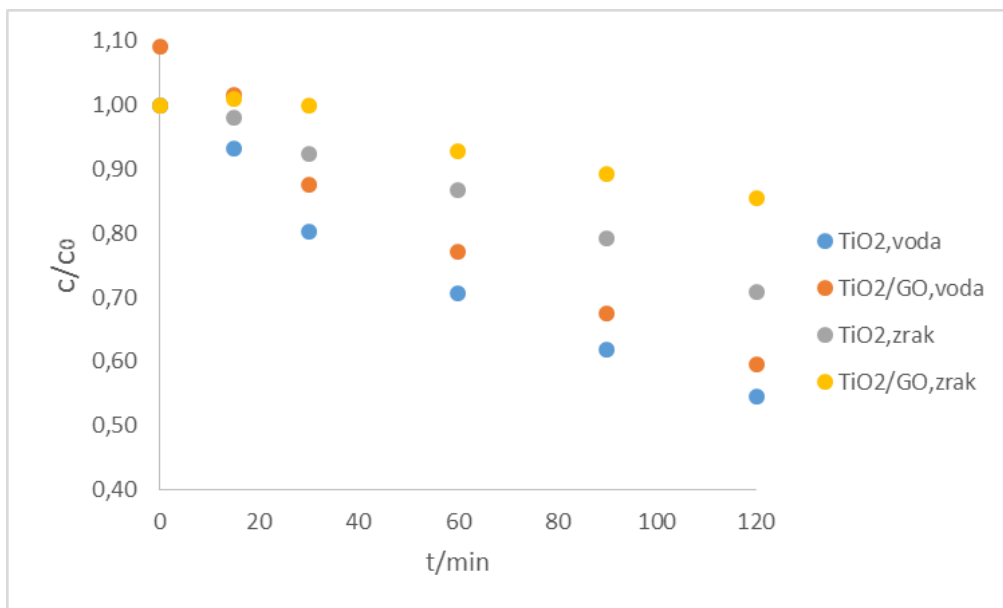
Kao i na prijašnjoj slici, vidljivo je da se sloj TiO_2 i grafen oksida nije jednolično dispergirao po površini staklene mrežice što se dogodilo i sa samim TiO_2 slojem, rezultat tomu je gubitak mase sloja fotokatalizatora prilikom starenja u vodi. Usporedbom slika 22 i 23 dobivenih skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-om) vidljivo je da je kod nanošenja TiO_2 / GO (slika 23) nastaju veće nakupine ne dispergiranog sloja fotokatalizatora što je jedan od razloga lošije fotokatalitičke aktivnosti od čistog TiO_2 zbog manje raspoložive aktivne površine.

Na slijedećim slikama grafički su prikazani rezultati dobiveni spektrometrijom u ultraljubičastom i vidljivom području, UV/VIS.



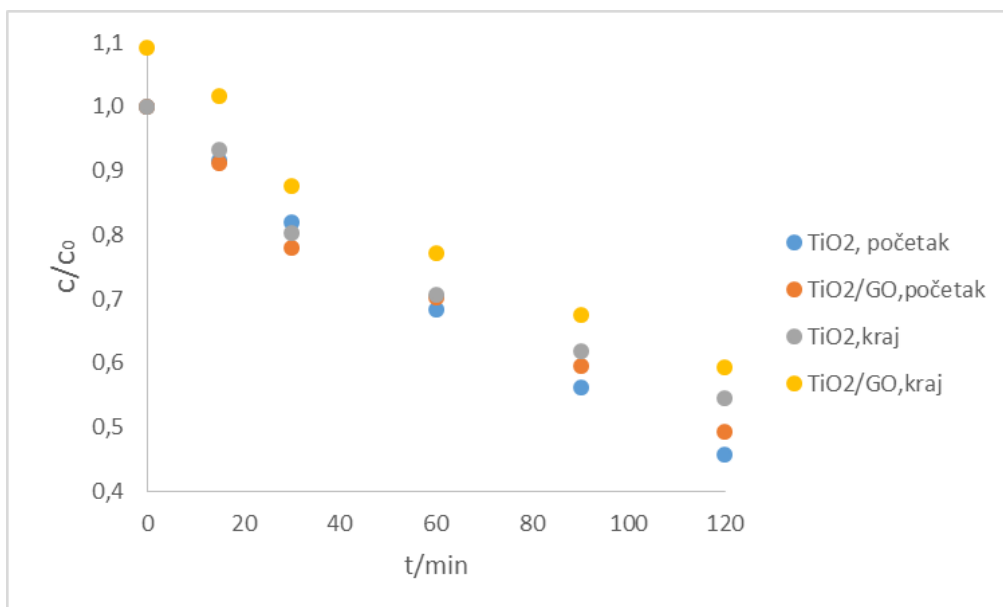
Slika 24. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranih fotokatalizatora TiO_2 i TiO_2/GO , prije starenja

Iz rezultata grafičkog prikaza na slici 24 možemo zaključiti da je TiO_2 fotokatalizator prije procesa starenja u vodi pokazao najbolje rezultate razgradnje salicilne kiseline. Uz njega najbolje rezultate prije starenja pokazuje TiO_2/GO fotokatalizator korišten za razgradnju salicilne kiseline također u vodi kao mediju za starenje. Najlošije rezultate prije starenja na zraku pokazuje fotokatalizator TiO_2/GO .



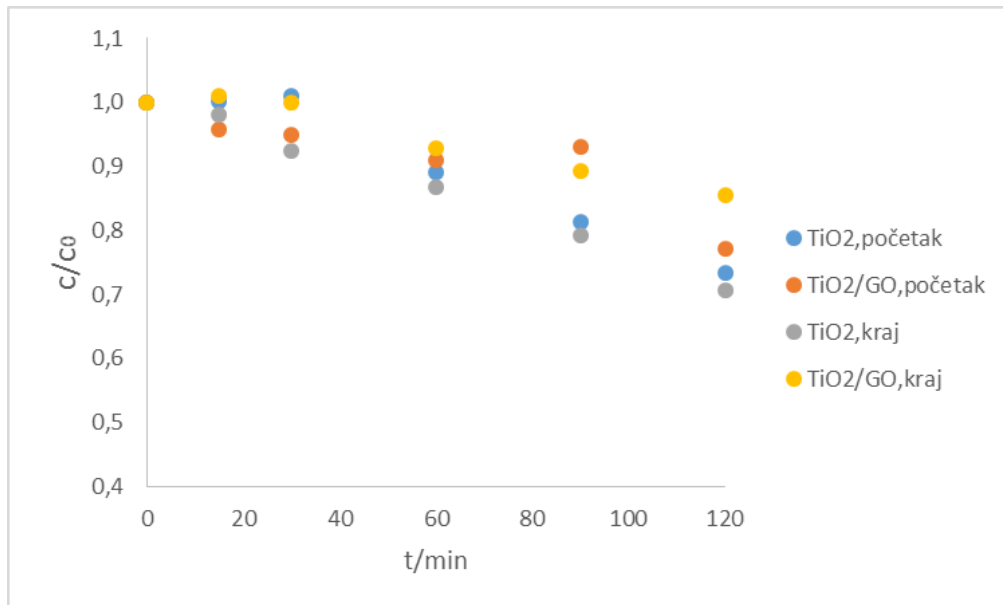
Slika 25. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranih fotokatalizatora TiO₂ i TiO₂/GO, nakon starenja

Prema rezultatima na slici 25 grafičkog prikaza rezultata nakon starenja možemo zaključiti da je TiO₂ fotokatalizator koji je stario u vodi 6 mjeseci imao najbolje rezultate prilikom razgradnje salicilne kiseline. Kao i prije starenja, nakon starenja u vodi fotokatalizator TiO₂/GO daje druge najbolje rezultate razgradnje salicilne kiseline. Najlošije rezultate razgradnje salicilne kiseline ponovno daje fotokatalizator TiO₂/GO koji je stario na zraku 6 mjeseci.



Slika 26. Usporedba fotokatalitičkih svojstava prije (početak) i nakon (kraj) starenja u vodi

Na slici 26 prikazani su rezultati fotokatalitičkih svojstava na početku (prije starenja) i na kraju (nakon starenja) u vodi kao mediju za starenje. Početak eksperimenta označava period u kojemu fotokatalizator nije stario 6 mjeseci u vodi i vidljivo je da oba fotokatalizatora TiO_2 i TiO_2/GO imaju podjednake rezultate razgradnje salicilne kiseline s tim da sam TiO_2 fotokatalizator ima nešto bolje rezultate. Na kraju eksperimenta, tj. nakon što je fotokatalizator stario 6 mjeseci vidljiva je sve lošija razgradnja salicilne kiseline što možemo povezati s neravnomjernim raspoređivanjem sloja fotokatalizatora i na koncu njegovo otpadanje sa staklene mrežice tj. nosača prilikom procesa starenja od 6 mjeseci.



Slika 27. Usporedba fotokatalitičkih svojstava prije (početak) i nakon (kraj) starenja na zraku

Kao i na prethodnoj slici na slici 27. vidljiva je usporedba rezultata fotokatalitičkih svojstava na početku (prije starenja) i na kraju (nakon starenja) na zraku kao mediju za starenje. Početak eksperimenta označava period u kojemu fotokatalizator nije stario 6 mjeseci na zraku i ponovno najbolji rezultat daje TiO_2 fotokatalizator, te se može zaključiti da starenjem poboljšava svoja svojstva. Pad svojstava primjećuje se kod fotokatalizatora TiO_2/GO na kraju eksperimenta (nakon starenja). Dok na samom početku eksperimenta prije starenja na zraku vrlo dobre rezultate pokazuje TiO_2/GO fotokatalizator.

9. ZAKLJUČAK

U ovom je radu uspješno provedena imobilizaciju TiO_2 i TiO_2 s grafen oksidom kako bismo ustvrdili utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva TiO_2 . Imobilizacija je provedena na mrežicama od staklenih vlakana sol-gel metodom. Ispitan je utjecaj starenja fotokatalizatora u vodi i na zraku na početku pripreme i nakon 6 mjeseci.

Fotokatalitička aktivnost ispitana je u fotoreaktoru na otopini salicilne kiseline i vode. Zadaća staklenih mrežica sa nanesenim slojem fotokatalizatora bila je razgradnja salicilne kiseline.

Rezultati ispitivanja pomoću SEM-a pokazuju da vezanje čestica fotokatalizatora na staklena vlakna nisu bila potpuna zbog neravnomjerne disperzije sloja fotokatalizatora, što se prepisuje mogućem gubitku mase fotokatalizatora prilikom starenja u vodi.

Rezultati UV/VIS mjerenja ukazuju da najbolje rezultate razgradnje salicilne kiseline pokazuje TiO_2 bez dodatka grafen oksida.

Praćenjem starenja unutar 6 mjeseci TiO_2 i TiO_2/GO fotokatalizatora u vodi zabilježeni su značajni gubici slojeva fotokatalizatora, što je rezultiralo slabijom razgradnjom salicilne kiseline, tj. smanjenom vrijednosti fotokatalitičke aktivnosti.

Iz dobivenih rezultata starenja fotokatalizatora na zraku, nakon 6 mjeseci vidljivo je da dolazi do poboljšanja svojstava razgradnje salicilne kiseline kod fotokatalizatora TiO_2 . Smanjenje svojstva fotokatalizatora TiO_2/GO nakon 6 mjeseci starenja u vodi je moguće zbog gubitka mase fotokatalizatora u obliku otpadanja slojeva s nosača u vodi. Nadalje, najbolje rezultate prije i nakon starenja pokazao je TiO_2 fotokatalizator.

Za poboljšanje svojstva fotokatalizatora TiO_2 i TiO_2/GO potrebno je provesti dodatna istraživanja.

10. LITERATURA

- [1] Vigil K.M., Clean Water, An Introduction to Water Quality and Water Pollution Control 2nd ed., United States of America, Columbia Cascade Publishing, 2003.
- [2] Peirce J.J., Vesilind P.A., Winer R.F., Environmental Pollution and Control, 4th ed., Elsevier Science & Technology Books, 1997.
- [3]<https://kerchtt.ru/hr/a-svitcov-vvedenie-v-membrannuyu-tehnologiyu-uchebnoe-posobie/> (preuzeto 16.08.2021).
- [4] Six L., J., Camerata J., Bevan J., Dr. Greer P., White J., Water Chemistry, Continuing Education Professional Development Course, USA, Technical Learning College, 2020.
- [5] Scharma, J., I., G., Drinking Water Supply and Agricultural Pollution, Preventive Action by the Water Supply Sector in the European Union and the United States, Netherlands, Springer Science+Business Media, B.V., 1998.
- [6] Hrubec J., Water Pollution, Drinking Water and Drinking Water Treatment, Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
- [7] Štrkalj A., Onečišćenje i zaštita voda, Sisak, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [8] Reemtsma T., Jekel M., Organic Pollutants in the Water Cycle: Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds, 2006.
- [9]<https://web.archive.org/web/20070926101350/http://www.chem.unep.ch/pops/ritter/en/ritteren.pdf> (preuzeto 13.07.2021).
- [10]<https://www.oecd.org/publications/pharmaceutical-residues-in-freshwater-c936f42d-en.htm> (preuzeto 14.08.2021)
- [11] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/sial/phr1643> (preuzeto 17.8. 2021).
- [12] Speight G.J., Chemical and Process Design Handbook, McGraw-Hill, USA, 2002.
- [13]<https://www.daraz.pk/products/50-grams-natural-salicylic-acid-powder-with-jar-i113532199.html> (preuzeto 17.8.2021).
- [14] Ameta R., Ameta S.C., Photocatalysis, Principles and Applications, United States of America, Taylor & Francis Group, LLC., 2017.
- [15] William G., Joon-Wun K., Douglas H. C., The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone: Science & Engineering, 1987.
- [16] Schönberg A., Präparative Organische Photochemie, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
- [17] Rossi A. F., Fenton's Process Applied to Wastewater Treatment, Ph.D. Thesis in Chemistry, Universidade De Coimbra, 2014.
- [18] Jović F., Tomašić V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kemija u industriji, 2011.

- [19] Ultraljubičasto Zračenje (Ultravioletno Zračenje), "Hrvatska Enciklopedija", Leksikografski Zavod Miroslav Krleža, Wwv.Enciklopedija.Hr, 2017.
- [20] Winkler J., Titanium Dioxide. Hannover, Vincentz Network, Germany, 2003.
- [21] <https://www.indiamart.com/proddetail/titanium-dioxide-tio2-rutile-anatase-grade-19914562455.html> (preuzeto 17.8.2021).
- [22] Yan X., Chen X., Titanium Dioxide Nanomaterials, University of Missouri–Kansas City, USA. 2017.
- [23] Jensen R., T., Pedersen K.,L.,M., Master Thesis, Graphene Oxide/Titanium Dioxide Membranes, Aalborg Universitet Esbjerg, 2016.
- [24] <https://bhdani.oslobodjenje.ba/bhdani/arhiva/grafit-i-dijamant-bh-stvarnosti> (preuzeto 19.08.2021).
- [25] Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., Sun L., Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. Nano Materials Science, , 2019, pg.31-47.
- [26] Ray C.,S., Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials, USA, Elsevier Ltd., 2015.
- [27] T. Dahlberg, The first order Raman spectrum of isotope labelled nitrogen-doped reduced graphene oxide., Umeå University, Faculty of Science and Technology, Department of Physics, 2016.
- [28] Levy D. Zayat M., The Sol-Gel Handbook, Weinheim- Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2015.
- [29] https://www.researchgate.net/figure/Fig-2-Mechanism-of-silica-gel-formation-through-the-sol-gel-method-A_fig2_279232122 (preuzeto 20.08.2021).
- [30] Palmero P., Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, Synthesis of Ceramic Powders by Wet Chemical Routes, USA, Elsevier Ltd, Volume 1.,2021, pg. 27-39.
- [31] Ul-Hamid A., A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy, Switzerland, Springer, 2018.
- [32] <http://www.phy.uniri.hr/en/divisions-and-laboratories/50-en/divisions-and-laboratories/1293-laboratory-for-scanning-electron-microscopy.html> (preuzeto 02.09.2021)
- [33] Agilent Technologies, Fundamentals of UV-visible spectroscopy, Germany,2000.
- [34] <https://scientificservices.eu/item/uvvis-spectrophotometer/1546> (preuzeto 02.09.2021)

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Sara Pršić

Datum i mjesto rođenja: 24. siječanja 1997. godine, Sisak

Adresa: Franza Wagnera 104, 44250 Petrinja

Mobitel: 099/681-1739

Obrazovanje:

2003. - 2011. Osnovna škola Mato Lovrak, Petrinja

2011. - 2015. Srednja škola Petrinja, smjer Opća gimnazija

2015. – 2019. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija, (univ.bacc.ing.met.)

Radno iskustvo :

- rad preko student servisa

Dodatna znanja i vještine :

- aktivno i svakodnevno korištenje MS Office paketa

- C2 kategorija engleskog jezika, B1 kategorija njemačkog jezika